Zeitschrift für analytische Chemie

Willard B. Rising

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

NEUNTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND FÜNF LITHOGRAPH. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1870.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Casselmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von W. Casselmann.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von C. Neubauer.

Ueber eine schnell ausführbare und genaue Methode der Bestimmung der Salpetersäure, sowie über deren Menge in den Trinkwassern Basel's.

Von

Prof. Dr. Friedrich Goppelsroeder.

In meiner 1867 in den Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel niedergelegten Arbeit über die chemische Beschaffenheit von Basel's Grund-, Bach-, Fluss- und Quellwasser habe ich hauptsächlich die für die Hygiëne wichtigen Punkte in's Auge gefasst, indem ich versprach so bald als möglich in ausführlicher Weise die Mengen aller einzelnen Mineralbestandtheile der verschiedenen Wasser zu bestimmen.

In erster Linie interessirte mich die Menge der Salpetersäure, zu deren Bestimmung ich jedoch vorerst nach einer möglichst practischen, schnell ausführbaren und dennoch genauen Methode suchen musste. Einige der bis jetzt empfohlenen Methoden sind zwar genau, aber zu umständlich, um bei einer längeren Versuchsreihe Verwendung finden zu können, andere wieder wären rasch ausführbar, sind aber ungenau. Nun findet sich im IV. Hefte des 7ten Jahrganges dieser Zeitschrift Seite 412 eine Arbeit von Professor Dr. M a r x über die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern.

M a r x versetzt in einem etwa $^1/_4$ Liter fassenden Kochkölbchen 50 CC. des zu untersuchenden Wassers mit 100 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure, welche langsam unter Bewegung des Kölbchens zugesetzt wird, wobei der Inhalt sich auf etwa 120° Celsius erhitzt. Dann wird unter Bewegung des Kölbchens aus einer Bürette eine mit Wasser sehr verdünnte Lösung von Indigoschwefelsäure zugegossen. Bei Anwesenheit von Nitraten wird diese sofort zersetzt und die Flüssigkeit gelb. Beim ersten Tropfen zuviel zugesetzter Indigolösung erscheint die Flüssigkeit grün, welches Ende der Reaction sich bei einiger Uebung genau feststellen lässt. Die *Indigolösung* ist mit Hülfe einer Lösung chemisch reinen salpetersauren *Kali's* empirisch titrirt worden, das heisst man weiss, dass 1 Cubik-

centimeter Indigolösung so und so vielen Bruchtheilen von Grammen salpetersauren Kali's, respective Salpetersäure (NO^5) entspricht. Man kann daher aus der verbrauchten Menge von Cubikcentimetern der Indigolösung die Menge der Salpetersäure z. B. in 1 Liter des untersuchten Wasser's berechnen.

Wie schon Marx hervorhebt, darf das Wasser nicht auch andere leicht oxydirbare Stoffe enthalten, weil diese durch die bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrate frei werdende Salpetersäure Oxydation erlitten und somit weniger Indigolösung zerstört würde. Dieser Uebelstand ist da namentlich zu befürchten, wo das Wasser in solchem Maasse verunreinigt ist, dass sich die Verunreinigung schon den Sinnesorganen zu erkennen gibt. Die Titration muss rasch ausgeführt und es muss dabei umgeschüttelt werden. Die Temperatur darf nicht unter 100° Celsius sinken. Gegenwart von Chloriden beeinflusst nicht das Resultat. Wenn das Wasser mehr als 6 Milligramme Salpetersäure enthält, so wird, wie Marx beobachtet hat, die Flüssigkeit zu stark durch die Oxydationsproducte des Indigo's gefärbt, so dass die Erkennung des Endes der Operation an Schärfe verliert. — Mit dieser hinsichtlich der leichten Ausführbarkeit sehr practischen Methode habe ich keine genügend genauen Resultate erhalten können,*) wohl aber ist es mir gelungen durch eine Abänderung dieselbe sehr genau zu machen, wie die folgenden Resultate beweisen.

I. Titrestellung der Indigoschwefelsäurelösung.

Es wurden 2,0258 Gramme chemisch reines salpetersaures Kali in 2 Litern destillirten Wasser's gelöst, so dass 1 Cubikcentimeter der Lösung 0,001013 Grammen salpetersauren Kali's (KO, NO^5), also 0,000541 Grammen Salpetersäure (NO^5) entsprach.

Anderseits wurde eine verdünnte Indigoschwefelsäurelösung nach gewohnter Weise bereitet und filtrirt. Hierauf wurde die Salpeterlösung ganz nach Marx's Vorschlag titrirt und dabei die folgenden Resultate erhalten.

*) Vergl. hierzu die Angaben von Hugo Trommsdorff, diese Zeitschr. Bd. 8. S. 365. (R. F.).

Versuch Nro.	Angewandte Menge Cubikcentim der Salpeterlösung.	Darin enthaltene Menge der Salpetersäure (NO^5) in Grammen.	Zur Titration derselben wurden verbraucht Cubikcentimeter Indigolösung:	2000 Cubikcentimeter Salpeterlösung würden erfordert haben Cubikcentimeter Indigolösung.	1 Cubikcentimeter Indigolösung entspräche danach folgender Menge Salpetersäure (NO^5) in Grammen ausgedrückt.
1	6 CC.	0,00324 Grm.	13 CC.	4333 CC.	0,000467 Grm.
2	8,5 „	0,0046 „	18,5 „	4353 „	0,000465 „
3	13,5 „	0,0073 „	28,3 „	4192 „	0,000483 „
4	7,5 „	0,0040 „	16,3 „	4346 „	0,000466 „
5	3 „	0,00162 „	6,7 „	4466 „	0,000453 „
6	10,5 „	0,0057 „	21,4 „	4076 „	0,000497 „
7	5,2 „	0,0028 „	11,3 „	4346 „	0,000466 „
8	9 „	0,0049 „	18,3 „	4066 „	0,000498 „
9	13,5 „	0,0073 „	28,3 „	4192 „	0,000483 „
10	11,2 „	0,0060 „	24,5 „	4375 „	0,000463 „
11	14,3 „	0,0077 „	29,5 „	4126 „	0,000490 „
12	6 „	0,00324 „	12,5 „	4166 „	0,000486 „

Weit mehr Genauigkeit und Uebereinstimmung der Resultate erzielte ich durch folgende Abänderung der Methode: Zuerst wurde ein vorläufiger Versuch nach Marx's Methode angestellt. Alsdann wurde eine gleich grosse Menge der Salpeterlösung zuerst mit der beim Vorversuche gefundenen Menge Cubikcentimeter Indigolösung versetzt, und hierauf erst wurde unter Umschütteln die Schwefelsäure zugefügt. Gegen Ende des Zusatzes der nöthigen Menge der Säure entfärbte sich die Indigolösung in's Gelbe, ein Beweis, dass nach dem von Marx vorgeschlagenen Operationsgange zu wenig Indigolösung verbraucht wird. Jetzt wurde mit Indigolösung bis zur grünen Färbung nachtitrirt. Bei Anwendung der auf solche Weise verbesserten Methode wurden die auf nachfolgender Tabelle verzeichneten Resultate erhalten.

	Cubikcentimeter Salpeterlösung.	Cubikcentimeter Indigolösung.	Cubikcentimeter Schwefelsäure.	1000 Cubikcentimeter Indigolösung entsprechen Cubikcentimeter Salpeterlösung.	1 Cubikcentimeter Indigolösung entspricht in Grm. Salpeter.	1 Cubikcentimeter Indigolösung entspricht in Grm. Salpetersäure (NO^5)
Vorversuch.	20	36	50	555,5	0,000563	—
1	20	39	50	512,8	0,000519	0,000277
2	20	39	50	512,8	0,000519	0,000277
3	20	39	50	512,8	0,000519	0,000277
4	30	58,5	75	512,8	0,000519	0,000277
5	30	58,3	75	514,5	0,0005212	0,000278
6	40	77,8	100	514,1	0,0005208	0,000278
7	50	97,5	100	512,8	0,0005194	0,000277
8	25	49,2	50	508,1	0,0005147	0,000275
9	25	49	50	510,2	0,0005168	0,000276
10	15	29,5	50	508,4	0,0005150	0,000275

Im Mittel aus den 10 Versuchen entspricht 1 CC. Indigol. 0,0002767 gr. NO^5.

II. Versuche mit verschiedenen Wassern Basel's.

1) Oeffentlicher Brunnen an der Binningerstrasse, laufendes Quellwasser.

	a. Cubikcentimeter Wasser.	b. Cubikcentimeter Indigolösung.	c. Cubikcentimeter Schwefelsäure.	d. 1000 CC. Wasser würden brauchen Cubikcentim. Indigolösung.
Vorversuch	50	6,5	100	130
Versuch 1	50	9	100	180
2	100	17,8	200	178
3	50	9	100	180

2) Grellinger Wasser. Laufendes Quellwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	50	1	100	20
Versuch 1	50	3	100	60
2	50	3	100	60
3	100	6	200	60

3) Sodwasser, Binningerstrasse Nr. 19.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	50	16,5	100	330
Versuch 1	50	19,5	100	390
2	50	19,5	100	390

4) Goldquelle. Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	50	8	100	160
Versuch 1	50	10	100	200
2	50	10	100	200
3	50	10	100	200
4	100	19,8	200	198
5	100	20	100	200
6	200	39,7	200	198,5
7	200	39,7	200	198,5

5) Lochbrunnen beim Stadthause, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	50	19	100	380
Versuch 1	100	43,5	200	435
2	100	43,3	100	433
3	100	43,5	100	435

6) Lochbrunnen am Gerberberg, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	50	20	100	400
Versuch 1	100	45	200	450
2	100	45	200	450
3	50	22,4	100	448

7) St. Albanlochbrunnen, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	50	8,5	100	170
Versuch 1	100	19,8	200	198
2	100	19,8	100	198

8) Oeffentlicher Sod, Steinenthorstrasse, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	22,5	100	225
Versuch 1	100	27,5	200	275
2	100	27,5	100	275
3	100	27,6	100	276
4	100	27,5	100	275

9) Rheinwasser bei der oberen Fähre.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	3,5	100	35
Versuch 1	100	4,7	100	47
2	100	4,8	100	48
3	100	4,7	100	47

10) Rheinwasser bei der unteren Fähre.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	4	100	40
Versuch 1	100	5,3	100	53
2	100	5,4	200	54
3	100	5,4	100	54
4	100	5,5	100	55
5	100	5,5	100	55

11) Oeffentlicher Sod, St. Johannvorstadt, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	24,7	100	247
Versuch 1	100	27,7	100	277
2	100	27,7	100	277
3	100	27,8	100	278
4	100	27,7	100	277

12) Lochbrunnen, Sattelgasse, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	36,5	100	365
Versuch 1	100	42,3	100	423
2	100	42,3	100	423
3	100	42,3	100	423

13) Barfüsserplatz, öff. Brunnen, laufendes Quellwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	7,5	100	75
Versuch 1	100	9,7	100	97
2	100	9,8	100	98
3	100	9,7	100	97
4	100	9,7	100	97

14) Oeffentlicher Sod, Theaterstrasse, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	31,8	100	318
Versuch 1	100	38,5	100	385
2	100	38,5	100	385
3	100	38,6	100	386
4	100	38,5	100	385

15) Sod des Hauses Nr. 24 Vordere Steinen.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	22,2	100	222
Versuch 1	100	25,5	100	255
2	100	25,5	100	255
3	100	25,4	100	254

16) Pumpwerkwasser, Grundwasser Kleinbasels.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	4,5	100	45
Versuch 1	100	5,5	100	55
2	200	11	200	55
3	100	5,45	100	54,5

17) Oeffentlicher Brunnen, Marktplatz, Grundwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	32,5	100	325
Versuch 1	200	80,5	200	402
2	50	20	50	400

18) Holbeinplatz, öff. Brunnen, Quellwasser.

	a.	b.	c.	d.
Vorversuch	100	7,8	100	78
Versuch 1	100	9	100	90
2	200	18	200	90
3	100	9	100	90

Bei solchen Untersuchungen ist es nicht gleichgültig, ob das Wasser längere Zeit mit Luft zusammen gestanden hatte oder nicht, indem bei Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf stickstoffhaltige organische Substanzen deren Stickstoff zuerst in salpetrige Säure, dann in Salpetersäure

verwandelt werden kann. Folgende Beispiele mögen zur Bestätigung des Gesagten genügen. Das Wasser des St. Albanlochbrunnens wurde, nachdem der Rest vom 7. September an in halbvoller Flasche gestanden hatte, am 9. wieder untersucht, 1000 CC. brauchten jetzt 205 statt wie früher 196 CC. Indigolösung, während 1000 CC. ebenso aufbewahrten Gerberlochbrunnenwasser's am 9. Sept. 465, statt wie am 7. 450 CC. brauchten.

Umgekehrt kann durch Stehen eines Wassers in verschlossener Flasche der Gehalt an Salpetersäure durch Reduction derselben durch die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe abnehmen.

Bei der Titration der verschiedenen Wasser mit Indigolösung blieb die Flüssigkeit vor Zusatz eines Ueberschusses derselben nur in wenigen Fällen farblos und wurde dann durch den überschüssig zugesetzten Tropfen Indigolösung blau; in den meisten Fällen färbte sich die Flüssigkeit gelb bis braungelb und durch den Ueberschuss der Indigolösung grün. Ersteres ausnahmsweise Verhalten zeigten die beiden Rheinwasserproben.

Nach dem ursprünglichen von Marx vorgeschlagenen Verfahren wird der Gehalt der Wasser an Salpetersäure zu niedrig gefunden. Ueberdies stimmten in den meisten Fällen bei verschiedenen Titrationsversuchen mit einem und demselben Wasser die Resultate unter sich nicht überein; es zeigten sich im Gegentheile erhebliche Differenzen.

Bei allen Versuchen wurde diejenige Menge von Schwefelsäure angewandt, welche Marx vorgeschlagen hatte, wie überhaupt alle die von Marx empfohlenen Vorsichtsmaassregeln genau befolgt wurden. Die dazu gebrauchte chemisch reine Schwefelsäure hatte die Stärke der englischen. Bei Anwendung einer verdünnteren wird nicht die nöthige Wärme entwickelt. Wenn nun auch das verbesserte Titrations-Verfahren unstreitig viel genauere Resultate liefert, so sind doch zwei wesentliche Punkte bei Berechnung des Salpetersäuregehaltes zu berücksichtigen. Erstens enthält alles destillirte Wasser salpetersaures Ammoniak, oft auch salpetrigsaures, zweitens enthalten die natürlichen Wasser sehr oft neben den Nitraten nicht nur Spuren, sondern auch erhebliche Mengen von Nitriten. Die salpetrige Säure des zu untersuchenden Wassers wirkt auf die mit Schwefelsäure vermischte Indigolösung ebenfalls oxydirend ein. Die für 1 Liter des untersuchten Wassers verbrauchte Menge der Indigolösung entspricht dann nicht nur der in dem Liter Wasser enthaltenen Salpetersäure, sondern auch der vorhandenen salpetrigen Säure. Da freilich, wo nur Spuren oder eine sehr unbedeutende Menge von salpetriger Säure im Wasser ist, kommt der Fehler nicht in Betracht,

da hingegen, wo im Verhältnisse zur Salpetersäure eine reichliche Menge salpetriger Säure vorhanden ist, muss die Menge dieser in einer besonderen Operation bestimmt werden, was wohl am schnellsten und annähernd genau nach Ansäuern einer abgemessenen Menge Wassers mit Schwefelsäure durch Titration mit Kalipermanganatlösung geschehen kann, nachdem vorher ohne Schwefelsäurezusatz die etwa vorhandenen leicht oxydirbaren organischen Stoffe mit derselben Permanganatlösung titrirt wurden. Die Differenz der bei der zweiten und ersten Operation gefundenen Zahlen entspricht dem übermangansauren Kali, welches zur Oxydation der salpetrigen Säure nöthig war. Diese aber entspricht einer bestimmten Menge der Indigolösung, welche von der bei der Titration des Wassers mit Indigolösung gefundenen abgezogen werden muss, um diejenige Menge von Indigolösung zu erhalten, welche wirklich bloss der Salpetersäure entspricht.*)

Die in dem zur Verdünnung der Lösung des Indigos in Schwefelsäure angewandten destillirten Wasser enthaltene Salpetersäure sowohl, wie auch die salpetrige Säure (beide in Form von Ammoniaksalzen vorhanden) wirken natürlich auch auf den gelösten Indigo oxydirend ein, sobald sich die Lösung durch Vermischen mit Schwefelsäure erwärmt, was jedoch gleichgültig ist, weil ja das Verhältniss der Indigolösung zu Kalinitrat unter den gleichen Umständen ermittelt wurde und sowohl bei der Titrestellung als auch bei der Titration von Brunnenwassern etc. die Indigolösung dadurch um denselben Grad verdünnter erscheint. Die Menge von Salpetersäure und salpetriger Säure aber, welche in dem zum Auflösen des Kalisalpeters angewandten destillirten Wasser enthalten ist, darf nicht ausser Acht gelassen werden. Man braucht bloss die Menge der Indigolösung zu bestimmen, welche durch die in 1 Liter destillirten Wassers enthaltene Menge der beiden Säuren zerstört wird, um die Menge der Indigolösung zu kennen, welche für die in 1 Liter Salpeterlösung enthaltene Menge reinen salpetersauren Kalis nöthig wäre.

Das zur Darstellung meiner Salpeterlösung und Indigolösung angewandte destillirte Wasser gab die folgenden Resultate bei 4 Titrationen. Zuerst wurde nach Marx's Vorschlag eine abgemessene Menge des destillirten Wassers mit Schwefelsäure vermischt und hierauf mit Indigolösung titrirt. Hierauf wurde eine der bei diesem Vorversuche verbrauchten Menge Indigolösung gleiche Menge zu einer gleichen Menge destillirten Wassers gefügt, hierauf die nöthige Menge Schwefelsäure zugesetzt und mit Indigolösung bis zur Bläuung nachtitrirt.

*) Vergl. auch hierzu H. Trommsdorff, diese Zeitschr. 8. 358. (R. F.)

	Menge der Schwefelsäure.	Angewandte Menge des destillirten Wassers in Cubikcentimetern.	Verbrauchte Menge der Indigolösung in Cubikcentimetern.	1 Liter destillirtes Wasser brauchte Cubikcentimeter Indigolösung.
Vorversuch	100	100	3,6	—
Versuch 1	100	100	5,3	53
2	200	100	5,7	57
3	200	200	10,6	53
4	400	200	11	55

Mittel aus den 4 Versuchen 54,5 entsprechend 0,01508 Grm. NO^5. 1 Liter destillirtes Wasser enthält sonach 0,0151 Gramme Salpetersäure (NO^5), 1 Cubikcentimeter 0,0000151 Gramme.

1000 Cubikcentimeter Indigolösung entsprachen, wie wir oben sahen, bei der Titrestellung nach meinem verbesserten Verfahren als Mittel von 10 Versuchen 511,9 = 512 CC. Salpeterlösung. 1000 CC. Salpeterlösung entsprechen demnach 1953 CC. Indigolösung, welche jedoch nicht bloss für die Reduction der in 1000 CC. Salpeterlösung enthaltenen Menge (KO,NO^5), sondern auch für die Reduction der zur Lösung dieses Salzes nöthigen Menge destillirten Wassers (1000 CC.) nöthig waren. Nun brauchte 1 Liter destillirtes Wasser als Mittel von 4 Versuchen 54,5 CC. Indigolösung, es wären somit bei der Titrestellung der Indigolösung für die in 1 Liter gelöst enthaltenen 1,0129 Grm. (KO, NO^5) nur 1898,5 CC. Indigolösung nöthig gewesen. Es entspricht demnach 1 CC. Indigolösung 0,0005335 Grammen (KO,NO^5) = 0,0002881 Grammen NO^5, und nicht bloss 0,0002767 Grammen wie ohne Correction gefunden wurde.

Was nun die in verschiedenen Wassern Basel's enthaltene Menge der Salpetersäure anbetrifft, so fand ich bei meinen bisherigen Untersuchungen die folgenden Resultate:

Numern.	Name des Wassers nebst Angabe der Stelle in meiner 1867 erschienenen Arbeit „über die chemische Beschaffenheit von Basel's Grund-, Bach-, Fluss- und Quellwasser, I. Th.", wo sich die früheren Untersuchungsresult. verzeichnet finden.	Datum des Schöpfens.	Menge der Salpetersäure (NO^5) in 1 Liter Wasser in Gramm.	Qualitative Reaction auf Nitrit.
1	ein Sod auf der Horburg	5. Novbr.	0,0026 Grm.	starke React.
2	ein Sod auf der Horburg	5. "	0,0057 "	schwache "
3	ein Sod an der Klybeckstrasse	5. "	0,0095 "	starke "
4	Riehenwasser, Taf. V. 7 c.	10. Sept.	0,0125 "	Spurenw. "
5	ein Sod am Rümelinsplatze	28. Octbr.	0,0129 "	Spurenw. "
6	Rheinwasser bei der oberen Fähre, am Ufer Grossbasels Taf. VII. Nr. 4	28. Sept.	0,0135 "	schwache "

Numern.	Name des Wassers nebst Angabe der Stelle in meiner 1867 erschienenen Arbeit „über die chemische Beschaffenheit von Basel's Grund-, Bach-, Fluss- und Quellwasser I. Th.", wo sich die früheren Untersuchungsresult. verzeichnet finden.	Datum des Schöpfens.	Menge der Salpetersäure (NO^5) in 1 Liter Wasser in Gramm.	Qualitative Reaction auf Nitrit.
7	Rheinwasser bei der unteren Fähre am Ufer Grossbasels Taf. VII. Nr. 5 a.	28. Sept.	0,0155 Grm.	starke React.
8	Pumpwerkwasser in Kleinbasel	10. „	0,0158 „	—
9	Grellingerwasser, Taf. V. Nr. 2.	7. „	0,0173 „	Spurenw. „
10	ein Sod an der Klybeckstrasse	5. Novbr.	0,0250 „	starke „
11	Sod von Nr. 93 Klybeckstrasse		0,0279 „	starke „
12	Oeffentlicher Brunnen auf dem Barfüsserplatze Taf. V. Nr. 4 b. 2.	28. Sept.	0,0279 „	—
13	Oeff. Brunnen auf dem Holbeinplatze Taf. V. Nr. 6	10. „	0,0260 „	Spurenw. „
14	ein Sod an der Klybeckstrasse	28. Octbr.	0,0412 „	zieml. st. „
15	Oeff. Brunnen an der Binningerstrasse Taf. V. Nr. 4 b. 1.	6. Sept.	0,0516 „	Spurenw. „
16	Lochbrunnen am St. Alban-Rheinquai Taf. I. Nr. 6	7. „	0,0570 „	Spurenw. „
17	Goldquelle Steinenvorstadt	7. „	0,0578 „	—
18	Oeff. Brunnen auf dem Münsterplatze	10. „	0,0690 „	Spurenw. „
19	Sod des Hauses Nr. 24 Vordere Steinen	28. „	0,0734 „	—
20	Oeff. Sod Steinenthorstrasse Taf. II. Nr. 18	28. „	0,0790 „	Spurenw. „
21	Oeff. Sod St. Johannvorstadt Taf. III. B. Nr. 14	28. „	0,0798 „	starke „
22	Oeff. Sod Theaterstrasse Taf. II. Nr. 16	28. „	0,1109 „	starke „
23	Sod des Hauses Nr. 19 Binningerstrasse Taf. II. Nr. 24	7. „	0,1123 „	starke „
24	Oeff. Brunnen auf dem Marktplatze Taf. I. Nr. 5	10. „	0,1155 „	schwache „
25	Wasser des Lochbrunnens in der Sattelgasse Taf. I. Nr. 4	28. „	0,1218 „	schwache „
26	Wasser des Lochbrunnens beim Stadthause Taf. I. Nr. 2	7. Sept.	0,1250 „	schw. React.
27	Wasser des Lochbrunnens am Gerberberg Taf. I. Nr. 1	7. „	0,1293 „	schwache „
28	Wasser des Lochbrunnens am Gerberberg Taf. I. Nr. 1	9. Octbr.	0,116 „	schwache „

Bei den Wassern Nr. 4, 5, 9, 13, 15, 16, 18 und 20 fällt die Menge der salpetrigen Säure gar nicht, bei den Wassern Nr. 2, 6, 24, 25, 26, 27 und 28 kaum ins Gewicht; bei den Wassern Nr. 1, 3, 7, 10, 11, 14, 21, 22 und 23 muss das Resultat der doppelten Titration des Wassers mit Kalipermanganat berücksichtigt werden, um sowohl die Zahl für die Menge der Salpetersäure als auch der salpetrigen Säure zu erhalten. Bei sanitarischen Untersuchungen möchte freilich in den meisten Fällen die Angabe der für 1 Liter des Wassers nöthigen Menge Cubikcentimeter Indigolösung genügen, weil es sich ja stets um vergleichende Untersuchungen normaler und durch städtisches Terrain etc. inficirter Wasser handelt.

Ueber die Bedeutung der Salpetersäuremenge für die Beurtheilung eines Trinkwasser's sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Ich bleibe auch heute noch nach zahlreichen weiteren Untersuchungen bei der in meiner 1867 erschienenen Arbeit über die verschiedenen Basler Wasser ausgesprochenen Ansicht, und wiederhole hier bloss einige auf diesen Punkt bezügliche Stellen. Nirgends fehlen die Nitrate, ja selbst in ausgezeichneten Quellwassern erhalten wir zum Theil starke Reactionen. Die Nitrite sind oft gar nicht, oft in minimer, oft in grösserer Menge vorhanden, je nach der Herkunft der Wasser. Bei meinen bisherigen Untersuchungen fand ich, dass reine Quellwasser höchstens eine schwache Reaction auf Nitrite geben, meist nur eine spurenweise oder gar keine. Die schon im Regenwasser enthalten gewesene Menge von salpetriger Säure und diejenige, welche das hernach durch den Boden rieselnde Wasser aus diesem aufnimmt, wird nach und nach durch den im Wasser gelöst enthaltenen Sauerstoff und namentlich beim Durchrieseln durch das Gerölle durch den Sauerstoff der Bodenluft (und durch den Sauerstoff des Eisenoxydes) zu Salpetersäure oxydirt, weshalb wir in solchen bei ihrem Lauf durch den Boden nicht inficirten Wassern wohl Salpetersäure, aber keine oder nur in spärlicher Menge salpetrige Säure, gleichsam nur der Verwesung entgangene Reste antreffen. Wenn aber anderseits Grundwasser durch mit organischen Stoffen imprägnirten Boden fliesst, so werden diese die im Wasser gelösten Nitrate zu Nitriten, theilweise noch weiter reduciren, und wir treffen dann in solchen verunreinigten Wassern eine mehr oder weniger starke Menge von Nitriten und oft gar keine Nitrate an. Es mögen unter Umständen recht complicirte Vorgänge im Boden während dem Laufe des Wassers stattfinden, Oxydationen und Desoxydationen mit einander abwechseln, je nach der Be-

schaffenheit der Schichten, durch welche das Wasser läuft. Ein mit Fäulnissstoffen in Berührung gekommenes Grundwasser wird, gleich darauf in Sodschachten heraufgepumpt, ein schlechtes Trinkwasser sein; während seines späteren Laufes kann es aber, wenn es durch reine Erdschichten rieselt, und mit einer genügenden Menge Bodenluft in Berührung kommt, hierdurch so gereinigt werden, dass die darin enthaltenen Fäulnissstoffe nach und nach der Verwesung anheimfallen, und wenn auch die organischen Stoffe nicht ganz verschwinden, so bilden sich doch aus den übelriechenden, übelschmeckenden und sogar gefärbten Fäulnissproducten farblose, nicht riechende und nicht schmeckende Zwischenproducte des Verwesungsprocesses; dasselbe Grundwasser wird somit an entfernten Stellen Trinkwasser von genügender Reinheit zum Genusse liefern. Während die ersten Sode ein stark nitrithaltiges Wasser mit nur wenig Nitraten enthalten, so wird aus den mit auf solche Weise gereinigtem Grundwasser gespeisten Soden ein Wasser gepumpt, das wenig oder gar keine Nitrite enthält, wohl aber stark auf Nitrate reagirt. Immer beweist ein Gehalt an Nitraten und Nitriten, welcher grösser als der in von städtischen Fäulniss- und Verwesungsheerden unabhängigen Quellen auf dem Lande ist, dass eine Verunreinigung durch lokale Einflüsse stattgefunden hat, sei es nun durch Abtritte oder Dohlen, Cisternen oder Ställe, durch Gewerbe oder durch sonstige Ursachen, welche aufzuzählen überflüssig ist. Sicher ist der grösste Theil der mit den Lochbrunnquellen und Soden der grossen und kleinen Stadt Basel zu Tage geförderten Nitrate das Product der Verwesung des Stickstoffs der menschlichen und thierischen Abfälle, sowie des bei der Fäulniss gebildeten Ammoniaks. Die Menge des in Form von salpetriger Säure (Nitriten) und Salpetersäure (Nitraten) alljährlich durch das Grundwasser dem Rheine zugeführten Stickstoffs muss eine sehr beträchtliche sein, deren Berechnung bis dahin wenigstens unmöglich ist. Die Herren Prof. Pagenstecher sel. und Apotheker Dr. Müller in Bern haben schon vor längerer Zeit auf die beträchtlichen Mengen von Nitraten hingewiesen, welche im Grundwasser Bern's alljährlich der Aare zufliessen und die Herkunft auch aus den städtischen Infectionsheerden abgeleitet. Was die beträchtliche Menge von Nitriten in einer Reihe von unseren Sodwassern anbetrifft, so haben wir es also hier entweder mit der noch nicht complet beendeten Verwesung des Stickstoffs oder des Ammoniaks oder mit der Desoxydation der Nitrate durch organische Stoffe zu thun. Immer aber erregt die Anwesenheit einer über Spuren hinausgehenden Menge Nitrits den Ver-

dacht in mir, dass das Wasser in erheblichem Maasse durch organische Stoffe verunreinigt ist, und wenn nicht immer, so wird doch meist diese Vermuthung bestätigt. Die Anwesenheit von Nitrit ist für mich das Zeichen der chemischen Thätigkeit, respective der Beweglichkeit der Atome der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe. Die Nitrite sind stets als Zwischenstufe eines, sei es pro-, sei es regressiven chemischen Umwandlungsprocesses zu betrachten.

Hinsichtlich der Frage nun: „welchen Einfluss üben die Nitrite, und welchen die Nitrate im menschlichen Körper aus? so steht deren Beantwortung allein dem kundigen Physiologen und Pathologen zu. Auf die Frage: sind wohl die Nitrate in der geringen Menge wie sie im Wasser genossen werden, und bei solcher Verdünnung von nachtheiligem Einflusse auf die Gesundheit? glaube ich mit Nein antworten zu können, denn sie gehören jedem Wasser, auch dem besten Trinkwasser als normaler Bestandtheil an und sind auch sonst in Nahrungsmitteln und Getränken enthalten. Ob von den Nitriten das Gleiche gelten darf, darauf wage ich gar nicht zu antworten. Wenn auch die im Körper vorgehenden Processe nicht immer ganz so vor sich gehen, wie wir es nach unseren auf Versuche in Retorten und Kolben gestützten Theorien uns vorstellen möchten, so dürfen wir doch wohl annehmen, dass die Nitrite im Körper sich ebenso leicht wie ausserhalb desselben verändern. Und abgesehen von ihrem eigenen Verhalten hängen mit ihrer Anwesenheit im Wasser organische Verunreinigungen zusammen, über deren chemische Natur und deshalb auch über deren chemisch-physiologisches Verhalten wir überhaupt wenig, ja fast gar nichts wissen; ein Wasser, welches grössere Mengen Nitrit enthält, sollte deshalb, vom sanitarischen Standpunkte aus betrachtet, verworfen werden, ebenso solches, welches eine mehr als normale Menge von Nitraten enthält. Ueber die Grenze kann man nun freilich verschiedener Ansicht sein: Bei den Trinkwassern Basel's betrachte ich die in den von auswärts in die Stadt geleiteten Quellwassern enthaltene Salpetersäuremenge als die normale. Unmöglich kann ich mit Alex. Müller (siehe dessen Abhandlung „zur Geschichte der Brunnenwässer grosser Städte“ im Journal für praktische Chemie Bd. 82 S. 465) annehmen, dass eine Menge von 4 Milligrammen Salpetersäure pro Liter im Wasser eine erhebliche, die Geniessbarkeit eines solchen Wassers beeinflussende sei. Wenn aber O. Reich (siehe dessen Abhandlung „die Salpetersäure im Brunnenwasser und ihr Verhältniss zur Cholera

und ähnlichen Epidemien“) in den Berliner Brunnenwässern 200—675 Th. Salpetersäure (NO^5) in 1 Million Theilen, also 2 bis fast 7 Decigramme im Liter fand, so giebt uns eine solche anormale Menge einen Anhaltspunkt für den erheblichen, gewiss der Gesundheit gefährlichen Grad der Verunreinigung des dortigen Grundwassers. Auch das Grundwasser Basels enthält, wie ich schon früher durch viele qualitative Reactionen nachgewiesen habe, eine anormale Menge von Salpetersäure. Ich verweise auch auf die obige Tabelle.

Zum qualitativen Nachweise der Nitrite und Nitrate in den Wassern gibt es wohl keine bessere, schneller und sicherer zum Ziele führende Methode, als die in meiner früheren Arbeit besprochene und angewandte von Schönbein, wodurch mit leichter Mühe auch das relative Mengenverhältniss beider approximativ ermittelt werden kann. Ich verweise auf meine frühere Arbeit. Zur Bestimmung der Menge der Salpetersäure empfehle ich als schnell zum Ziele führende und genaue Methode die in dieser Arbeit beschriebene. Wenn ich dadurch einen Fortschritt erreicht habe, so wünsche ich selbst am Meisten, dass es dem Fleisse der vereinten chemischen Kräfte gelingen möge, eine ebenso schnell ausführbare aber von jedem Mangel befreite Methode aufzufinden. Periodische Untersuchungen über den Stand und Gehalt des Grundwassers sind bekanntlich von grossem Interesse, dieselben müssen aber in Kürze ausgeführt werden können, da es sich hier um die Untersuchung möglichst vieler Wasserproben in möglichst kurzer Zeit handelt. Um über die Verunreinigung eines Wassers durch Dohlen, Cisternen, Abtrittsgruben u. s. w. mit wenigen Mitteln und in kurzer Zeit Aufschluss zu erlangen, empfehle ich auch heute noch die in meiner früheren Arbeit genannten 5 Operationen, füge aber heute noch eine 6. Operation bei, nämlich die Bestimmung der Salpetersäure nach oben beschriebener Methode.

Die 6 Operationen sind:

1) Die Bestimmung der Menge der festen Bestandtheile, wobei sowohl die Menge des bei 100°C. getrockneten Rückstandes eines Liters Wasser als auch der Verlust beim Glühen des Rückstandes anzugeben ist. Sowohl die Farbe des Abdampfungsrückstandes als auch die Erscheinungen beim Glühen sind zu beobachten.
2) Die Nitrit- und die vereinigte Nitrit- und Nitratreaction nach Schönbein.

3) Die Titration mit Kalipermanganatlösung, mit und ohne Schwefelsäurezusatz.
4) Die Reaction mit Silber- oder Goldlösung.
5) Die Reaction auf Schwefelwasserstoff und Ammoniak (frei und gebunden).
6) Die Titration der Salpetersäure mit Indigolösung.

Dadurch erlangen wir einerseits Aufschluss über das Maass der Verunreinigung, anderseits über den Grad der Veränderlichkeit der organischen Stoffe, womit wohl deren physiologischer Charakter auf's Engste verknüpft ist.

Wenn einerseits die Ermittelung der Quantität der Verunreinigungen eine gewisse Bedeutung hat, so ist anderseits die Ermittelung der Qualität von grosser Wichtigkeit. Es ist jedoch bis heute nur möglich über den Grad der chemischen Wirksamkeit der verunreinigenden organischen Stoffe Aufschluss zu erlangen, wozu mir die Titration mit Kalipermanganatlösung mit und ohne Schwefelsäurezusatz, die Schönbein'sche Nitritreaction, sowie die Reduction einer Silber- oder Goldlösung, practische und passende Mittel zu sein scheinen. Die Bestimmung der Menge der festen Bestandtheile und des Glühverlustes, sowie die Bestimmung der Menge der NO^5 hat ebenfalls einen entschieden practischen Werth, um über das Maass der Verunreinigung sich ein Urtheil zu bilden.

Die Reaction auf HS und NH^3, frei und gebunden, dürfte in den meisten Fällen zu einem negativen Resultate führen, wenn nicht schon das Geruchs- und Geschmacksorgan die Verunreinigung des Wassers erkannt hatte, wo dann aber eine Untersuchung von Seite eines chemischen Experten vom practischen Standpunkte aus überflüssig ist oder bloss bestätigen soll.

Mit derselben Methode lässt sich auch die Menge der Salpetersäure im Schnee, Regen, Eis u. s. w. bestimmen. Ich werde in nächster Zeit über solche Bestimmungen, sowie auch später über periodische Untersuchungen der verschiedenen Wasserquellen Basels berichten.

Obige Mittheilungen habe ich am 2. October dieses Jahres der Section für Chemie des Gewerbevereins und am 2. October der naturforschenden Gesellschaft in Basel mit Anstellung von Versuchen vorgetragen.

Basel, den 13. November 1869.

Ueber das Verhalten der salzsauren Lösung der phosphorsauren Ammoniaktalkerde gegen Ammoniak.

Von

W. Heintz.

Die Arbeit von Kubel (in dieser Zeitschrift Bd. 8., S. 125.) hat mich an einen Versuch erinnert, welcher mir schon so lange bekannt ist, dass ich ihn für Gemeingut der analytischen Chemiker hielt, der aber doch in seiner Bedeutung nicht genügend gewürdigt zu werden scheint. Kubel behauptet, der Schluss, welchen Fresenius aus den Resultaten sehr sorgfältig angestellter Versuche gezogen, dass auch in Ammoniakwasser die phosphorsaure Ammoniaktalkerde nicht ganz unlöslich ist, sei falsch, vielmehr werde mit derselben immer etwas Magnesia mitgefällt, wenn Phosphorsäure durch überschüssige Magnesiamixtur präcipitirt werde. Man müsse daher zur Bestimmung der Phosphorsäure den erhaltenen Niederschlag nochmals in einer Säure lösen und durch Ammoniak wieder präcipitiren, wenn man genaue Resultate erhalten wolle.

Wenn ich auch Kubel in Bezug auf Letzteres beistimme (der gleich zu beschreibende Versuch wird dazu dienen, diese Angabe zu bestätigen), so ist seine weitere Behauptung, dass bei wiederholter Lösung und Fällung der reinen phosphorsauren Ammoniak-Talkerde durch resp. Salzsäure und Ammoniak, keine merkliche Menge Phosphorsäure in Lösung bleibe, nichts desto weniger unrichtig. Durch den hiernächst zu beschreibenden Versuch hätte er sich von der Unrichtigkeit seiner Behauptung leicht überzeugen können.

Man löse durch Ueberschuss von Magnesiamixtur gefällte und mit Ammoniakwasser vollkommen ausgewaschene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde in wenig Salzsäure, verdünne mit vielem Wasser, fälle durch den dritten Theil des Volums der Mischung an Ammoniakflüssigkeit die Verbindung wieder aus, und filtrire nach 24 stündigem ruhigem Stehen. Das Filtrat theile man in drei annähernd gleiche Theile, versetze den einen mit Magnesiamixtur, den zweiten mit Lösung von phosphorsaurem Natron, lasse den dritten unverändert. Nach einiger Zeit, spätestens nach 24 Stunden, wird sich sicher in (2), meist auch in (1), nicht aber in (3) ein Niederschlag gebildet haben, der die Form der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia besitzt. Der in (1) entstandene ist aber schwächer

als der in (2) hervorgerufene. (3) lehrt, dass 24 Stunden genügt haben, um so weit überhaupt möglich, die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen, 1 und 2 dagegen, dass sowohl Phosphorsäure als Magnesia in der ammoniakalischen Flüssigkeit enthalten ist. Der Vergleich der Niederschlagsmengen in 1 und 2 deutet darauf hin, dass in dem erst erhaltenen, bei Gegenwart überschüssiger Magnesiamixtur entstandenen Niederschlag etwas Magnesia mehr enthalten ist, als der Zusammensetzung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde entspricht. Hiergegen könnte nur der Einwand gemacht werden, dass der stärkere Niederschlag in (2) darin seinen Grund finden möchte, dass Ueberschuss von phosphorsaurem Natron die Fällung der Verbindung vollkommener zu bewerkstelligen vermöge, als Ueberschuss von Magnesiamixtur. Dagegen spricht aber, dass wenn man mit dem durch nochmalige Fällung erhaltenen Niederschlage von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde denselben Versuch genau in derselben Weise wiederholt, kein wesentlicher Unterschied in den Mengen der in (1) und (2) gebildeten Niederschläge beobachtet werden kann. Dasselbe geschieht bei jeder weiteren Wiederholung des Versuchs.

Die einfachste Erklärung für die Erscheinung ist die, dass reine phosphorsaure Ammoniak-Talkerde in Ammoniakwasser (1 : 3) etwas löslich ist, bei Gegenwart aber von überschüssigem phosphorsauren oder Magnesiasalz möglichst vollkommen ausgeschieden wird. Dass Ueberschuss von Magnesiasalz die Fällung vervollständigt, gibt Kissel *) an. Das andere aber, dass auch überschüssiges phosphorsaures Natron dieselbe Wirkung hat, ist, wie es scheint, nicht allgemein bekannt. Wenigstens gibt Fresenius **) ausdrücklich an: „Gegenwart von phosphorsauren Alkalien ist ohne Einfluss.“

Diese Erklärung der beschriebenen Erscheinungen bietet zugleich die Erklärung für alle die Beobachtungen, welche in Bezug auf die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia als pyrophosphorsaure Talkerde gemacht sind.

Beispielsweise fällt man die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur, so kann, wenn man nur bis eben zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen hat, das Gewicht der pyrophosphorsauren Magnesia wegen der mit niedergerissenen Magnesia etwas zu gross ausfallen, wie dies Kubel

---

*) Diese Zeitschrift 8. 171.

**) Fresenius Anleitung zur quant. chemischen Analyse. 1866. 134.

gefunden hat. Wäscht man etwas länger aus, so kann trotz dieses Magnesiaüberschusses etwas zu wenig davon gefunden werden. Im ersteren Falle wird bei nochmaliger Lösung und Fällung die pyrophosphorsaure Talkerde genau das richtige Gewicht haben können, wenn man wieder nur eben das Waschen vollendet, weil immer noch etwas Magnesia zu viel in der Lösung enthalten, also noch vollkommene Fällung erzielt worden war. Dies ist wieder der Fall von Kubel. Kissel hat offenbar etwas länger ausgewaschen, also auch geringere Mengen pyrophosphorsaurer Magnesia zur Wägung gebracht.

Ich habe oben gesagt, es scheine die Thatsache, dass überschüssiges phosphorsaures Natron die Fällung der Magnesia vervollständige, nicht bekannt zu sein. Dies ist eigentlich nicht ganz richtig, denn schon Weber erwähnt derselben *) in seiner Arbeit über die Bestimmung der Magnesia durch phosphorsaures Natron etc. Allein die Erklärung, welche er für die Erscheinung gibt, trifft nicht das Richtige.

Weber beobachtete nämlich, dass die pyrophosphorsaure Magnesia in Ammoniakwasser nicht unlöslich ist. Löst man nämlich pyrophosphorsaure Magnesia in Salzsäure und schlägt die Lösung mit Ammoniak nieder, so wird in dem Filtrat durch phosphorsaures Natron ein beträchtlicher Niederschlag erzeugt, während Zusatz von schwefelsaurer Magnesia keine Fällung bewirkt. Weil er nun nach Fällung einer salzsauren Lösung von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde durch Ammoniak im Filtrat durch phosphorsaures Natron ebenfalls einen geringen Niederschlag entstehen sah, so schloss er, es müsse auch hier etwas Pyrophosphorsäure gebildet sein. Es sei also die Bildung der Pyrophosphorsäure der Grund davon, dass die Fällung nicht vollständig sei. Jene Erscheinung ist ihm also Grund genug, die auffallende Behauptung aufzustellen, dass unter den angegebenen Umständen aus gewöhnlicher Phosphorsäure Pyrophosphorsäure gebildet werde. Den Versuch, ob in diesem Falle nicht auch durch schwefelsaure Magnesia ein Niederschlag entsteht, scheint er nicht angestellt zu haben. Er erwähnt davon wenigstens nichts. Und auch wenn er ihn angestellt hätte, hätte er vielleicht keine Reaction bekommen, weil bei Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde durch überschüssige Magnesiamixtur stets etwas Magnesia mit niederfällt, die

*) Poggend. Ann. 73. 139.

dann bei zweiter Fällung die vollständigere Abscheidung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde bedingen kann.

Hätte er aber die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde zum zweiten Male in Salzsäure wieder gelöst, durch Ammoniak gefällt und das davon getrennte Filtrat mit Magnesiamixtur versetzt, so hätte er nach einigen Stunden bestimmt die Bildung eines Niederschlages beobachtet.

Weber führt jedoch als hauptsächlichste Stütze seiner Ansicht an, dass das Filtrat von dem Niederschlage, welcher durch Fällung der sauren Lösung besonders der trocknen phosphorsauren Ammoniak-Talkerde mittelst Ammoniaks entsteht, etwas Pyrophosphorsäure enthalte, noch einen anderen Versuch an. Löst man nämlich gut ausgewaschene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde in Salpetersäure, schlägt mit Ammoniak wieder nieder, filtrirt und fügt zu dem Filtrat salpetersaures Silber, so entsteht nach Weber bei sehr vorsichtiger Neutralisation mit Salpetersäure eine schwache weisse Trübung, die sich mit der Zeit zu weissen Flocken sammelt. Sollte auch Weber nicht durch eine Spur Chlorsilber getäuscht worden sein, so scheint mir dieser Versuch doch nicht entscheidend. Denn wenn aus einer grossen Masse Flüssigkeit nur eine äusserst geringe Menge eines gefärbten Körpers ausgeschieden wird, so erscheint der Niederschlag, auch nachdem er sich in Flocken gesammelt hat, in den allermeisten Fällen blasser gefärbt, als gewöhnlich. Ich erinnere nur an die Farbe aus sehr verdünnten Lösungen gefällten Eisenoxyds. So können bei Weber's Versuch die wenigen Flocken trotz ihrer weissen Farbe dreibasisch phosphorsaures Silber gewesen sein.

Auch Kubel hat die Thatsache beobachtet, dass in dem Filtrat von zum zweiten Male gefällter phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde durch phosphorsaures Natron ein Niederschlag entsteht, dies aber dadurch erklärt, dass der erste durch überschüssige Magnesiamixtur gebildete Niederschlag, stets etwas Magnesia zurückhalte.

Dass dies auch der Fall ist, geht aus dem oben beschriebenen Versuch hervor. Es ist aber nicht der alleinige Grund, weshalb phosphorsaures Natron in jener Flüssigkeit noch einen Niederschlag hervorbringt. Denn auch nach dritter und vierter Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde entsteht im Filtrat ein solcher Niederschlag.

Für die genaue Bestimmung der Phosphorsäure ist es also nöthig, die unvollkommen ausgewaschene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde nochmals zu lösen und noch einmal zu fällen, und sie dann nicht zu lange mit Ammoniakwasser auszuwaschen.

Bei Bestimmung der Magnesia ist dieses Wiederauflösen ebenfalls, aber nicht so dringend nöthig. Denn durch überschüssiges phosphorsaures Natron gefällte und vollkommen ausgewaschene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde liefert, wenn sie in Salzsäure nochmals gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt wird, ein Filtrat, das sowohl durch Magnesiamixtur, als durch phosphorsaures Natron gefällt wird. Aber der Niederschlag, welcher durch ersteres Reagens erzeugt wird, bildet sich etwas schneller und erscheint etwas, aber nur sehr unbedeutend, stärker.

Dass ein, wenn auch nur geringer, Ueberschuss der Fällungsmittel nothwendig ist, um die Fällung zu vollenden, scheint eine häufige Erscheinung zu sein. Wenigstens habe ich mich davon überzeugt, dass das Filtrat, welches erhalten wird, wenn man chemisch reinen oxalsauren Kalk in Salzsäure löst, die Lösung mittelst Ammoniaks wieder niederschlägt und den Niederschlag nach 24 Stunden von der Flüssigkeit trennt, sowohl mit oxalsaurem Kali als mit Chlorcalcium versetzt einen freilich nur sehr geringen in Essigsäure nicht löslichen Niederschlag gibt, während der unvermischt gebliebene Theil desselben vollkommen klar bleibt.

Halle, den 1. December 1869.

Ueber die Anwendung des Glycerin-Kupferoxyd-Natrons zur Nachweisung und Bestimmung des Traubenzuckers.

Von

Julius Löwe.

Das Glycerin besitzt die Eigenschaft bei Gegenwart von Kali oder Natronlauge eine bedeutende Menge von Kupferoxydhydrat aufzulösen, und hierin liegt wohl der Grund, warum eine mit nur wenig Glycerin versetzte wässerige Lösung irgend eines verdünnten Kupferoxydsalzes mit überschüssigem Aetzkali oder Natron keine Ausscheidung von Kupferoxydhydrat gibt, sondern alles Kupferoxyd unter tieferer Bläuung der Flüssigkeit in Lösung bleibt (Lassaigne). Diese Auflösung von Glycerin-Kupferoxyd-Natron zeigt das Verhalten des weinsauren Kupferoxyd-Natrons und lässt sich deshalb zu demselben Zwecke verwenden, ja, ihr kommen

noch die Vorzüge zu: sich in grösserer Menge schneller bereiten zu lassen, nicht zur Schimmelbildung zu neigen und überhaupt, so weit die Erfahrungen bis jetzt reichen, eine grössere Beständigkeit selbst gegen das zerstreute Tageslicht zu besitzen. Ihre Bereitung geschieht auf nachstehende Art: 16 Grm. reinen Kupfervitriol löst man in 64 Grm. Wasser und gibt zu dieser Lösung nach und nach unter Vermeidung von Wärme 80 CC. Natron-Lauge von 1,34 spec. Gew., nahe 112 Grm., darauf fügt man unter Umschütteln 6—8 Grm. reines offic. Glycerin hinzu, bis vollständige Lösung erfolgt ist, welchen Moment man leicht an der Klarheit der tieflasurblauen Flüssigkeit erkennt. In Ermangelung einer Lauge von angegebener Concentration misst man sich ein bestimmtes Volumen der zu Gebote stehenden ab und fügt von dieser der reinen Kupferlösung so lange hinzu, bis das Hydrat sich gebildet hat und die Flüssigkeit alkalische Reaction zeigt, darauf setzt man ein dem verbrauchten Volumen gleiches Volumen freier Lauge bei und, wie oben angegeben, unter Umschütteln Glycerin bis zum Punkte der Lösung.*) Eine Probe der auf diese Art bereiteten Glycerin-Kupferoxyd-Natronlösung darf sich beim Verdünnen mit wenigstens $^2/_3$ ihres Volumens destill. Wassers nicht trüben, sie darf ferner bei längerem Erhitzen unter Vermeidung des Zutritts von Kohlensäure nicht die schwächste Ausscheidung geben, in letzterem Falle fehlt es ihr, bei Anwendung reiner Chemikalien, meist an überschüssiger Lauge oder Glycerin, da ein Zusatz von letzterer oder von Glycerin zu einer neuen Probe diese Erscheinung aufhebt. Ferner ist zu beachten, dass man sich zur Darstellung dieser Lösung eines reinen Glycerins bedienen muss, denn sollte dasselbe mit Rübenzucker, Dextrin u. dgl. wie von verschiedenen Seiten angegeben wurde, verunreinigt sein, so ist eine theilweise Ausscheidung von Kupferoxydul beim Erhitzen oder in der Kälte nach einiger Zeit selbstverständlich und geben sich derartige Zusätze in einem käuflichen Glycerin leicht durch diese Probe zu erkennen, schneller noch, wenn man in der Glycerinprobe eine Bildung von Traubenzucker nach bekannter Art der Reaction vorausgehen lässt. — Die Bereitung einer solchen Kupferlösung von bestimmtem Titer ergibt sich von selbst, nur wäre hier noch zu erwähnen die Darstellung einer Lösung frei von einem Gehalte an schwefels. Natron, welch letzteres in

*) Man kann auch das Glycerin kalt mit der Kupferlösung vermischen und darauf so viel Lauge zufügen, bis völlige Lösung des durch die Natronlauge entstandenen Niederschlags erfolgt ist.

dem Falle lästig erscheinen könnte, wenn man die Menge des Traubenzuckers aus der Gewichtsmenge des beim Erhitzen gefällten Oxyduls ermittelt, weil hier das schwefelsaure Natron schwieriger aus der Filtersubstanz zu verdrängen ist und meist ein längeres Aussüssen erforderlich macht. Zweckmässig bedient man sich dann zur Darstellung dieser Kupferlösung des frisch gefällten Kupferoxydhydrats, welches man nach früheren Mittheilungen von mir sehr rein und von constanter Zusammensetzung erhält (CuO,HO) wenn man reinen feingeriebenen Kupfervitriol in Aetzammoniak löst und zu dieser Flüssigkeit nach und nach Natronlauge gibt, bis dieselbe eben anfängt sich stark zu trüben, unter Ausscheidung von dichtem, lichtblauem Kupferoxydhydrat. Dieses Hydrat lässt sich wegen seiner dichten Beschaffenheit sehr leicht und vollständig mit kaltem Wasser auswaschen und löst sich, bei 30° C. oder neben Schwefelsäure getrocknet, bei Gegenwart von Glycerin sehr schnell und klar in Natronlauge. Da das Hydrat, auf angegebene Art bereitet, eine constante Zusammensetzung hat, lässt es sich eben so zweckmässig benützen zur Darstellung einer solchen Kupferoxydlösung von einem bekannten Gehalte an Oxyd. Nachstehende Verhältnisse zu deren Bereitung habe ich erprobt gefunden. 6 Grm. Hydrat vermischt man mit 6—8 Grm. Glycerin und 50 CC. dest. Wasser und fügt 40 CC. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. = ungefähr 56 Grm. hinzu, worauf unter Umschütteln schnelle Lösung erfolgt, und verdünnt bis auf 450 CC. je nach Wunsch und Bedürfniss. Dieser Lösung gebe ich entschieden den Vorzug, da sie sich in verschiedener Concentration bereiten und aufbewahren lässt, ohne dass ein Auskrystallisiren von schwefels. Natron stattfindet; sie lässt sich selbst ohne Trübung mit Weingeist mischen. Nur das Kupferoxydhydrat zeigt unter angegebenen Verhältnissen grosse Löslichkeit, das wasserfreie Oxyd verhält sich gegen Glycerin bei Gegenwart von Lauge völlig indifferent.

Die Kupferlösung aus dem schwefelsauren Kupferoxyd, sowie diejenige aus dem reinen Oxydhydrat bereitet, ertragen keine sehr grosse Verdünnung, sie trüben sich in diesem Falle, in der Kälte unter Ausscheidung von Oxydhydrat, in der Siedhitze unter Ausscheidung von braunem Oxyde. Für die Bereitung sehr verdünnter Lösungen von Oxyd muss man die angegebenen Gewichtsmengen von Lauge und Glycerin wenigstens verdoppeln.

Kleine Apparate für das Laboratorium.

Von

E. Reichardt in Jena.

Kühlröhren zu Aether.

Schon seit längerer Zeit haben sich die sog. Liebig'schen Kühler von Glas in den Laboratorien eingebürgert und genügen bei durchlaufendem kaltem Wasser in den meisten Fällen; sie sind namentlich durch das geringe Volumen leichter zu handhaben und lassen, vermöge des Glases, alle Theile leicht betrachten, gestatten auch die Verflüchtigung sehr kleiner Mengen von Flüssigkeit u. s. w. Bei Alkohol oder Flüssigkeiten, deren Siedepunkt noch höher liegt, genügt es, eine gewöhnliche Kochflasche mit rechtwinklig gebogener Röhre, welche an den Kühlapparat schliesst, zu verwenden. Die Verflüchtigung geschieht entweder direct durch die Flamme oder ein Paraffinbad u. s. w.; bei Aether oder noch leichter flüchtigen Stoffen reicht jedoch diese Kühlung nicht aus. Seit mehreren Jahren benutze ich für diese Zwecke zunächst die Luftkühlung vor der Kühlung durch den Liebig'schen Apparat, indem ich eine hohe Steigeröhre an Stelle des einfach rechtwinklig gebogenen Rohres zur Verbindung zwischen Glas und Kühlapparat einschalte, etwa von der in Fig. 1 gezeichneten Gestalt. Der lange Schnabel ist etwa 2 Fuss, der kurze 1 Fuss, die obere Strecke gleichfalls 1 Fuss lang. Durch diese einfache Vorrichtung gelingt die Kühlung so weit, dass man mit grosser Schnelligkeit auch sehr flüchtige Substanzen abdestilliren kann.

Fig. 1.

Bei Amylalkohol verwende ich eine Retorte mit Korkschluss, in welchen unmittelbar die gewöhnliche Kühlröhre einmündet. Cautschouk wird zu leicht angegriffen und der Schluss dann undicht.

Klammern zu Büretten.

Bei dem wiederholten Gebrauche der Büretten für oft wiederkehrende Bestimmungen, z. B. von Normalsäuren und Basen, habe ich es vorgezogen, mir kleine bewegliche Bänder mit desgl. Haltern fertigen zu lassen, welche

stets 3 Halter führen und sofort an das Fenstergesims oder die Reagentiengestelle befestigt werden können. Die Beweglichkeit der eisernen Bänder ermöglicht das Zurück- oder Vorschlagen und ebenso sind die einzelnen messingenen Halter drehbar oder auch herauszunehmen. Herr Mechanicus Zeiss in Jena fertigt diese Halter zu sehr billigem Preise, das Stück mit 3 Haltern kostet etwas über 10 Thlr.

Polarisationsapparat.

Die ausgezeichneten Apparate zur Bestimmung des Zuckers, in den Fabriken oder sonst gebräuchlich, sind hinlänglich bekannt, jedoch so theuer, dass sehr oft für Laboratorien schon des Preises wegen Abstand genommen werden muss. Für die Untersuchungen auf das Polarisationsvermögen irgend welcher Flüssigkeiten ist jedoch eine derartige Combination durchaus unnöthig und sind einfachere Apparate auch schon deshalb vorzuziehen, weil man damit Uebelstände leichter erkennen und beseitigen kann.

Seit nun schon acht Jahren habe ich deshalb von Herrn Mechanicus Zeiss hier einen einfachen Polarisationsapparat fertigen lassen, welcher auf beiden Seiten nur sog. Nicol'sche Prismen besitzt, zwischen denen die Flüssigkeitssäule eingeschaltet wird. An der Augenseite befindet sich eine Kreistheilung und ist das Prisma zum Drehen mit Nonius eingerichtet, wodurch man unmittelbar die Grade der Kreistheilung abliest. Bei Zucker stellt man dann leicht durch Lösungen von bestimmtem Gehalt die Grade für Procente fest, so dass dann der Gebrauch für diese Zwecke ebenso einfach wird.

Herr Mechanicus Zeiss verkauft derartige Apparate für 20—28 Thlr., je nachdem einige Röhren mehr dazu gegeben werden. Auf meine Empfehlung befinden sich dergleichen schon in mehreren chemischen Laboratorien zur vollsten Zufriedenheit im Gebrauche.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure nach Schloesing.

Von

E. Reichardt in Jena.

Die Vortheile dieser Methode sind so vielfach anerkannt worden, dass eine Wiederholung der empfehlenden Momente unnöthig sein dürfte;

der allgemeinen Verwendung derselben steht jedoch namentlich der Gebrauch des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit entgegen, da dies doch nur in eigentlichen chemischen Laboratorien in genügender Masse und passender Verwendbarkeit geboten wird. Um hier Aenderungen zu bewerkstelligen, wurde zunächst auf die ausführliche Arbeit von Schloesing zurückgegangen, welche sich in Erdm. Journ. f. pr. Chemie 1854. Bd. 62. S. 142—169 mitgetheilt findet.

Schloesing unterscheidet die Bestimmung sehr kleiner und grösserer Mengen Salpetersäure und ändert für ersten Zweck sogar Apparat wie Verfahren, indem er das erzeugte Stickoxydgas durch einen Strom reiner Kohlensäure austreiben lässt und als Absorptionsmittel nicht Kalkwasser, sondern concentrirte heisse Kalilauge gebraucht.

Bei der äusserst geringen Löslichkeit des Stickoxydes in Flüssigkeiten überhaupt, in Wasser und Alkali haltendem Wasser, war nicht anzunehmen, dass ein irgend erheblicher Fehler durch Umgehung des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit eintrete, nur müsste man mit Kalkwasser oder verdünnter Natronlauge arbeiten, was abermals Unannehmlichkeiten mit sich führt.

Ganz nach Schloesing's Weise wurde 0,1 grm. KO, NO^5 mit FeCl und HCl behandelt, nachdem durch Einkochen der wässerigen Salpeterlösung in dem Zersetzungsgefässe letzteres luftleer gemacht worden war, und das entweichende, durch längeres Kochen ausgetriebene, Stickoxydgas unter Wasser in graduirter Röhre aufgefangen.

I. 0,1 Grm. KO, NO^5 gaben 24,2 CC. NO^2 bei 756,75$^{mm.}$ B. und 19° C. T. = 21,94 CC. NO^2 bei 0,760 M. B. u. 0° C. = 0,02947 Grm. NO^2 = 0,09933 Grm. KO, NO^5 oder 99,33 Proc. der angewendeten Menge.

II. 0,1 Grm. KO, NO^5 gaben 24 CC. NO^2 bei 0,757 M. B. u. 16° C. T. = 22,11 CC. bei Norm. Dr. u. T. = 0,029702 Grm. NO^2 = 0,10011 Grm. KO, NO^5 = 100,11 Proc.

Jedenfalls würde demgemäss das auf diese Weise unter Wasser aufgefangene Stickoxydgas eine vollständige, genaue Bestimmung der Salpetersäure ermöglichen. Das Sperrwasser war kalt verwendet worden. Diese Art der Bestimmung würde aber eigentlich nur bei reinen salpetersauren Salzen oder sehr geeigneten Gemischen anwendbar sein; es sollte hier auch nur der Versuch geboten werden, die Genauigkeit der Abscheidung des Stickoxydgases zu controliren.

Hierauf construirte ich nachstehenden Apparat, welcher hoffentlich die Schloesing'sche Methode wesentlich erleichtert und den allgemeinen Gebrauch ermöglicht.

Fig. 2.

II. Fig. 2 ist ein hohes, nicht zu breites Glasgefäss, welches mit dreifach durchbohrtem Cautschoukstopfen verschlossen ist. Durch 2 Oeffnungen gehen die Röhren c und e, welche rechtwinkelig gebogen bis fast auf den Grund des Gefässes reichen. Röhre d ist etwas aufgehend gebogen und schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab.

III. ist eine grössere Flasche mit einer gleichfalls rechtwinkelig gebogenen Glasröhre f versehen, welche fast bis auf den Boden des Gefässes reicht und ferner mit g, einer passenden Röhre, gefüllt mit Stücken von Aetznatron, um einen Schutz nach Aussen zu gewähren. III. wird mit nicht zu verdünnter Natronlauge (circa 10 p. Ct.) gefüllt, Röhre f mit e durch ein Cautschoukrohr verbunden; für etwa nöthigen Schluss findet sich bei f ein Quetschhahn vor.

Durch Einblasen bei g, oder Saugen bei d unter Schluss von c, treibt man die Lauge nach Flasche II. über und füllt dieselbe vorsichtig vollständig an, zuletzt schliesst man d und füllt die Röhre c noch durch

Saugen an dem anliegenden Cautschoukschlauche. Da es bei dem Verfahren nach Schloesing vor Allem darauf ankommt, alle Luft oder allen Sauerstoff zu entfernen, so bringt man jetzt bei c eine Wasserstoffentwickelung an, welche für diese Zwecke stets vorräthig ist, etwa ähnlich einem Feuerzeuge nach Doebereiner; natürlich muss das Wasserstoffgas selbst frei von Luft sein. Man leitet darauf Wasserstoffgas ein, während d geschlossen ist, wobei die Lauge ungehindert zwischen II. und III. circulirt. Hierauf schliesst man c und saugt bei d, am Geeignetsten mit einem Aspirator, die Lauge wieder auf, vermeidend, dass etwas Lauge mit in die aufsteigende Röhre gelange. In wenigen Minuten hat man die Operation 3—6 Mal wiederholt und sich die Gewissheit verschafft, dass nur Wasserstoffgas die wenigen flüssigkeitsleeren Räume von II. und von den anschliessenden Röhren erfülle. Man schliesst nun die Quetschhähne bei c und d (d hat an dem Cautschoukrohr noch ein kleines Stückchen Glasrohr). Sobald man geschlossen, spritzt man das offene Ende des Rohres d ganz voll Wasser und hindert so den Luftzutritt vollständig, kann auch jede weitere Verbindung ohne Luftzutritt ermöglichen, sobald nur der äussere freie Schlauch und die Röhre völlig mit Wasser gefüllt sind.

Bei c ist dies derselbe Fall, es ist noch ohne Verbindung mit Fig. I. und wird sofort nach Abschluss der Wasserstoffleitung der nach Aussen gerichtete Theil des Cautschoukrohres mit Wasser völlig gefüllt.

Diese Füllung des Apparates mit Lauge und Zuleitung des Wasserstoffgases ist bei einiger Uebung eine ungemein leichte Arbeit, und dient sodann der gefüllte Apparat zu einer grossen Zahl Bestimmungen, nur muss beachtet werden, dass die Menge der Lauge nicht das Gefäss III. überfülle, was bei wiederholten Bestimmungen durch die allmähliche Vermehrung der Flüssigkeit geschieht. Man nimmt dann neue Lauge in der geeigneten Menge.

I. ist vollständig das Entwickelungsgefäss nach Schloesing, nur ersetzt, wie schon Grouven und Frühling angegeben und ich gleichfalls in meiner früheren Abhandlung hervorhob, durch Kochflasche mit Cautschoukstopfen; jedoch glaube ich, noch eine wesentliche Verbesserung angebracht zu haben durch Anwendung eines doppelt durchbohrten Stopfens mit 2 Leitungsröhren, einer absteigenden, mit Cautschoukrohr und einem kleinen Stück Glasrohr versehen a und einer ähnlichen oder etwas aufrecht gebogenen Röhre b zur Verbindung mit c. Sehr geeignet lässt man a etwas unter dem Stopfen hervorstehen.

Die betreffende, auf Salpetersäure zu prüfende Substanz wird in ziemlich concentrirtem, gelöstem Zustande in I. gegeben und das Glas mit dem Stopfen verschlossen, beide Röhren offen. Bei Wasser verdunste ich $^1/_2$ Liter, mit etwas Natron versetzt, bis fast zur Trockene und gebe die filtrirte Flüssigkeit in die Flasche I., mit Wasser nachspülend. Hierauf kocht man in der etwa 200 C. C. fassenden Flasche ein bis auf wenig Rückstand, um dadurch die Flasche völlig luftleer zu machen. Ist dies verrichtet, was in der Regel nur wenige Minuten beansprucht, so verbindet man sofort b mit dem mit Wasser vollständig erfüllten äusseren Theile des Gummischlauches von c, während durch a noch fortdauernd die Wasserdämpfe entweichen. Hierauf führt man a in eine concentrirte Lösung von Eisenchlorür und entfernt das Feuer. In ganz kurzer Zeit wird die Eisenchlorürlösung eingesaugt. Man hüte sich jedoch, sie vollständig aufsaugen zu lassen, schliesse vielmehr vorher den Quetschhahn bei a, gebe etwas concentrirte Salzsäure vor und lasse von dieser ebenfalls einsaugen, um sowohl das Eisenchlorür vollständig in die Flasche zu bringen, als auch gleichzeitig die nothwendige Menge freier Salzsäure selbst. Man schliesse den Quetschhahn gleichfalls, bevor alle Säure aufgesaugt ist. Eine grosse Erleichterung und Verbesserung ist es jedoch, dass das später auftretende Stickoxydgas gar nicht durch die Röhre a, sondern durch b geleitet wird.

Fresenius schreibt auf 0,2 grm. NO^5 1,5 grm. Fe vor, d. h. eine mehr als doppelt genügende Menge, was den von Schloesing ermittelten Verhältnissen entspricht, da ein starkes Uebermaass von Eisenoxydullösung zur vollständigen Umsetzung nöthig ist. Fresenius titrirt das Eisen und schreibt dann natürlich eine genau zu wiegende Menge desselben vor. Für die hier vorliegenden Versuche genügt ein sehr starkes, annähernd bekanntes Uebermaass, weshalb ich die concentrirte Eisenchlorürlösung vorräthig halte und dann obigen Verhältnissen entsprechend davon verwende und circa gleichviel Salzsäure.

Hat man I mit der zu prüfenden, Salpetersäure haltenden Mischung versehen, sodann mit Eisenchlorür und Salzsäure, so gibt man sehr schwaches Feuer, annähernd 8—10 Minuten lang, dem Wasserbade entsprechend, und unter fortwährendem Schluss der Quetschhähne bei a und b—c; bemerkt man jedoch die Gasentwickelung durch Auftreiben des erst stark zusammengezogenen Schlauches bc, so öffnet man diesen, erhitzt stärker bis zum anhaltenden Kochen und treibt hierdurch das Stickoxydgas nach II über. Die mit übergehende Salzsäure wird

sofort absorbirt, man sieht jedoch bald bleibendes Gas — Stickoxydgas — auftreten; die Flüssigkeit erwärmt sich bis zum Sieden, was jedenfalls die Absorption von Gasen erschwert. Man unterbricht das Kochen in I, sobald keine bleibenden Gasblasen mehr auftreten, öffnet zu diesem Zwecke a, schliesst b—c und entfernt die Flamme. Das von b zu entfernende Cautschoukrohr b—c wird sofort mit Wasser vollgespritzt, um den Zutritt der Luft zu hindern.

Der weitere Verlauf ist wiederum ganz nach Schloesing, mag jedoch der Vollständigkeit und etwas geänderten Sachlage wegen beschrieben werden.

Da die Natronlauge ungehindert von III nach II gelangen kann und umgekehrt, so findet hier ununterbrochen die nothwendige Ausgleichung statt und füllt sich Gefäss II sofort beim Erkalten wieder. Sogleich nach beendigter Gasentwickelung kocht man in einem etwa 200 CC. enthaltenden Glase, das mit durchbohrtem Gummistopfen und etwas aufgebogener Glasröhre nebst Gummischlauch und Quetschhahn versehen ist, etwas Wasser, um alle Luft auszutreiben; ist dies nach wenigen Minuten erlangt, so verbindet man augenblicklich den Cautschoukschlauch mit dem oben vollständig mit Wasser angefüllten Röhrchen d. Beim Erkalten entsteht eine ziemlich starke Spannung, man öffnet den Quetschhahn bei d und saugt rasch alles Gas aus Gefäss II auf; die Lauge darf jedoch nicht in die Röhre gelangen. Gleichzeitig leitet man, mit bekannter Vorsicht hinsichtlich des Eintrittes von Luft, bei c wieder etwas Wasserstoffgas ein, saugt dasselbe wieder bei d auf und wiederholt dies circa 3 Mal, um sicher alles Stickoxydgas in die Saugflasche genommen zu haben. Letztere schliesst man dann mit dem eigenen Quetschhahn, schliesst aber auch gleichzeitig c und d, spritzt die äusseren Oeffnungen voll Wasser und der Apparat ist zur folgenden Bestimmung wieder fertig u. s. w.

Zu dem in der Saugflasche befindlichen Stickoxydgas fügt man dann Sauerstoff zu, der stets noch von selbst aufgesaugt wird, bis keine Röthung mehr eintritt, lässt circa 25 Minuten ruhig stehen und titrirt hierauf die Säure.

Für diese Zwecke hält man sich natürlich Sauerstoff und Wasserstoff vorräthig, oder für letzteren eine sofort in Gang zu setzende Entwickelung. Abgesehen von dem Apparate ist der Gang vollständig der von Schloesing angegebene. (Siehe Fresen. quantit. Analyse. 5. Aufl. 1863. S. 427.)

Zahlreiche Controlversuche mit Salpeterlösungen ergaben bei sehr sorgfältiger Arbeit genau 100 Proc., für gewöhnlich aber stets 96—98 Proc. der genommenen Menge wieder, eine Genauigkeit, welche sicher für die meisten Bestimmungen ausreichen dürfte.

Die von Fresenius eingeführte Modification dieser Bestimmung, das gebildete Eisenoxyd zu ermitteln, ist jedenfalls höchst genau, jedoch bei Anwesenheit leicht zersetzbarer organischer Materien mit Uebelständen verknüpft, weshalb dann immer wieder die Bestimmung des Stickoxydgases oder der daraus erzeugten Säure vorzuziehen wäre.

Ist der hier angegebene Apparat im Gange, so folgen die Bestimmungen mit grosser Schnelligkeit, so dass eine Analyse kaum $^1/_2$ Stunde Zeit beansprucht und ohne Unterbrechung fortgearbeitet werden kann.

Ueber einige Methoden zur Bestimmung des Chlors, des Broms und des Jods in ihren Verbindungen mit Platin*).

Von

Haldor Topsöe,

Assistent am Universitäts-Laboratorium zu Copenhagen.

Bekanntlich ist es nicht möglich, das Chlor, das Brom und das Jod in einer gewöhnlichen Platinlösung durch unmittelbare Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd zu bestimmen, indem sich gleichzeitig mit dem Chlor-, Brom- und Jod-Silber einige unlösliche Platinverbindungen ausscheiden, von welchen Comaille vor einigen Jahren diejenige beschrieben hat, welche in einer Lösung von Platinchlorid gebildet wird, nämlich die Verbindung $AgCl.PtCl^2$.

Deswegen hat man — wie Bonsdorff bei seinen Untersuchungen über einige Doppelsalze des Platinchlorids — die Verbindung in einem Wasserstoffstrom erhitzt und das dadurch gebildete Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, oder — wie Andere, welche ähnliche Platinverbindungen untersucht haben — die Analyse vermittelst einer Schmelzung mit kohlensaurem Natron ausge-

*) Aus „Tidsscript for Physik & Chemie“ Bd. VII. p. 161. 1868, von dem Verfasser in deutscher Sprache mitgetheilt.

führt. Diese beiden Methoden lassen indessen viel zu wünschen übrig, und sie können namentlich nur bei den Chlor- und Bromverbindungen in Anwendung gebracht werden. Bonsdorffs Methode, welche sehr zweckmässig bei den Chlorverbindungen angewendet werden kann, muss schon, wenn es sich um die Analyse der Bromverbindungen handelt, eine Modification erleiden, welche der Methode ihre Genauigkeit benimmt, indem das Brom nicht wie das Chlor durch die schwache Erhitzung, bei welcher die Zersetzung vorgenommen wird, sich mit dem Wasserstoffe vereinigt, sondern zum Theile als freies Brom in die Vorlage überdestillirt. Die Vorlage darf demnach nicht eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd enthalten, sondern man muss die Dämpfe in verdünntes Ammoniak leiten, durch welches das Brom augenblicklich in Bromammonium verwandelt wird. Dieser Stoff löst sich nun zwar grösstentheils im Wasser auf, allein ein grosser Theil wird mit dem Wasserstoff in Gestalt weisser Dämpfe fortgerissen, welche nicht einmal dadurch vollständig verdichtet werden, dass dieselben durch einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat geführt werden. Diess ist namentlich der Fall, wenn der Wasserstoffstrom ziemlich lebhaft ist, was anderntheils nothwendig ist, damit die Bromdämpfe schnell von dem Korke, durch welchen die Gasleitungsröhre in der weiteren Röhre befestigt ist, entfernt werden können. Was hier von den Bromverbindungen gesagt ist, gilt in noch höherem Grade von den Jodverbindungen, so dass ich für beide nach mehreren Versuchen diese Methode vollständig aufgegeben habe.

Die Schmelzung mit kohlensaurem Natron (oder Kali-Natron) gibt bei den Chlor- und Bromverbindungen sehr gute Resultate, wenn man das kohlensaure Salz und die Platinverbindung als Lösungen vermischt und alsdann die Flüssigkeit in einem Wasserbade eintrocknet. Weil man aber zur Schmelzung einen Platintiegel anwenden muss, und weil das Eintrocknen der Lösung eine nicht ganz geringe Zeit erfordert, ist die Methode nicht zweckmässig, wenn viele Bestimmungen zu machen sind, und ich habe sie auch nur in einigen Fällen in meinen Untersuchungen über die Brom- und Chlor-Doppelsalze angewandt. — Zur Analyse der Jodverbindungen ist sie hingegen vollständig unbrauchbar, weil das Jod, selbst wenn die Vermischung der Stoffe durch Eintrocknen ihrer Lösungen geschieht, durch die Erhitzung der eingetrockneten Masse zum Theile verdampft, ohne von dem Alkalisalze aufgenommen zu werden. — Statt dieser zwei älteren Methoden habe ich mit Vortheil sowohl in Hinsicht auf Schnelligkeit als auf Genauigkeit zur Analyse der Chlor- und

Bromplatindoppelsalze die folgende sehr einfache Methode angewandt.[1]

Die Salze wurden in einer nicht gar zu geringen Menge Wasser aufgelöst und in der Kälte mit einem Ueberschusse von reinen Zinkspänen digerirt. Als die Einwirkung, welche von einer Entwickelung von Wasserstoff begleitet war, aufgehört hatte, wurde ein Ueberschuss von wässrigem Ammoniak zugesetzt und das Ganze in einem Wasserbad erwärmt, wodurch wieder eine reichliche Entwickelung von Wasserstoff hervorgerufen wurde. Wenn nach einiger Zeit die Flüssigkeit vollständig farblos geworden und folglich alles Platin als metallischer Ueberzug auf dem Zinke abgeschieden war, wurde im Filtrate das Chlor und das Brom auf gewöhnlichem Wege bestimmt.

Diese Methode, welche sehr befriedigende Resultate gegeben hatte, habe ich zur Untersuchung der Verbindungen von Platinchlorid mit Chlorwasserstoff und den Chloriden folgender Metalle angewandt: Blei, Baryum, Magnesium, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium und Calcium, ebenso wie von den analogen Doppelsalzen des Platinbromids. Durch den Zusatz von Ammoniak schied sich in einigen Fällen, z. B. bei der Magnesiumverbindung, gleichzeitig mit dem Platin, ein Metalloxyd aus, welches jedoch zur Sicherheit nach einigem Auswaschen in sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst wurde, so dass nur das metallische Platin nebst dem überschüssigen Zinke ungelöst zurück blieb. Bei den Verbindungen, welche Blei enthielten, habe ich statt Ammoniaks, welches die Ausscheidung eines basischen Bleisalzes veranlassen konnte, Natron angewandt.

Dieselbe Methode habe ich auch mit gutem Erfolge zur Analyse einiger der Joddoppelsalze angewendet. Da aber einige von denselben, welche schwere Metalle enthielten, nur sehr schwierig durch Zink und Ammoniak sich zerlegen liessen, habe ich nach dem Vorschlage des Herrn Professor Julius Thomsen eine andere Methode in Anwendung gebracht, durch welche es sich möglich erwies das Chlor, das Brom und das Jod unmittelbar in der Flüssigkeit, welche das Platin enthält, und ohne dieses erst auszuscheiden, zu bestimmen. — Die Methode beruht auf dem eigenthümlichen Verhalten des schwefligsauren Platinoxyduls dem salpetersauren Silberoxyd gegenüber, durch welches es nicht gefällt wird, wenn auch die Halogene in der Flüssigkeit vorhanden sind. Es gilt daher das Platin in diese Verbindung zu verwandeln, was sich sehr leicht auf folgende Weise bewerkstelligen lässt. Die in einer nicht zu geringen Menge Was-

ser aufgelöste Platinverbindung wird mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron und wässeriger schwefliger Säure versetzt und die Mischung in einem Wasserbade erwärmt, bis ihre Farbe vollständig verschwunden ist. Durch den Zusatz des schwefligsauren Natrons scheidet sich das in Wasser schwer lösliche schwefligsaure Platinoxydul-Natron in grosser Menge als ein weisser flockiger Niederschlag aus, welcher sich indessen leicht wieder auf Zusatz von schwefliger Säure löst. Nachdem die klare Flüssigkeit einige Zeit in einem Wasserbade zur Beschleunigung der Reaction erhitzt worden, lässt man sie abkühlen und versetzt sie mit salpetersaurem Silberoxyd, durch welches erst Jod-, Brom- oder Chlor-Silber und dann, wenn es in Ueberschuss zugesetzt worden ist, zugleich schwefligsaures Silberoxyd gefällt wird. Um zu vermeiden, dass sich eine zu grosse Menge vom letzteren schwerlöslichen Stoffe bildet, ist es zweckmässig eine titrirte Silberlösung anzuwenden, von welcher ein etwas grösseres Volumen zugesetzt wird, als die vollständige Ausfällung der Haloïde — deren Menge man gewöhnlich ungefähr kennt — erfordern würde.

Der Zusatz des salpetersauren Silberoxyds darf erst vorgenommen werden, wenn die Flüssigkeit fast vollständig abgekühlt ist, damit das schwefligsaure Silberoxyd nicht zu metallischem Silber reducirt werde.

Nachdem die Silbersalze auf diese Weise ausgefällt worden sind, versetzt man das Ganze nach und nach mit verdünnter Salpetersäure in so reichlicher Menge, dass sich das gebildete schwefligsaure Silberoxyd darin auflösen lässt und unterstützt die Einwirkung der Säure durch mässige Erwärmung. Nach einstündiger Digestion ist der Zweck in der Regel erreicht, das Aussehen des Niederschlags lässt dies leicht erkennen. Wenn die Digestion mit Salpetersäure eine lange Zeit hindurch fortgesetzt wird, erhält die Flüssigkeit eine gelbe Farbe, indem das schwefligsaure Platinoxydul in eine Platinoxydverbindung verwandelt wird. Es wird indessen hierdurch keine Ausscheidung veranlasst, weil ein Platinoxydsalz durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt wird, wenn weder Chlor, noch Brom oder Jod in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Eine Modification, welche in mehreren Fällen vorzuziehen ist, besteht darin statt des schwefligsauren Natrons wässerige schweflige Säure und — wenn die Flüssigkeit kurze Zeit mässig erwärmt worden, bis ihre Farbe fast vollständig verschwunden ist — einen Ueberschuss von wässerigem Ammoniak anzuwenden. Auf diese Weise wird die schwefligsaure

Platinoxydulverbindung sich gleich von Anfang an gelöst halten und der Ueberschuss des Ammoniaks hält später das gebildete schwefligsaure Silberoxyd aufgelöst, so dass es sich erst durch den Zusatz der Salpetersäure, durch welche es fast gleichzeitig wieder gelöst wird, ausscheidet. Die Reaction geht auf diese Weise leichter und schneller von Statten, als bei der Anwendung des schwefligsauren Natrons, nur ist es unerlässlich die Erhitzung der Flüssigkeit nach dem Zusatz der schwefligen Säure bis zu ihrer Entfärbung fortzusetzen.

Diese beiden Methoden habe ich zur Untersuchung einer Reihe von Platinjodidverbindungen angewandt — wie z. B. des Platinjodids und seiner Doppelsalze mit den Jodiden des Calciums, des Magnesiums, Natriums, Mangans, Zinks, Nickels und Kobalts — und die Resultate, welche erhalten wurden, sind so genau und übereinstimmend, dass die Methode, welche weit einfacher und schneller als irgend eine der früheren ist, sich mit Vortheil zur Bestimmung der Haloïde in ihren Verbindungen mit Platin anwenden lässt.

Copenhagen, 10. October 1869.

Ueber das Verhalten der schwefelsauren Salze des Kalks, Baryts, Strontians und des Bleioxyds zur Schwefelsäure.

Von

Heinrich Struve in Tiflis.

In meinem Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums zu Tiflis während der Jahre 1867 und 1868 beschrieb ich die künstliche Darstellung von Anhydrit.*) Da ich seit jener Zeit diese Versuche fortgesetzt, denselben eine noch grössere Ausdehnung gegeben und dabei verschiedene interessante Beobachtungen gemacht habe, so halte ich es für geboten, meine bisherigen Erfahrungen mitzutheilen, wobei ich mir die Fortsetzung dieser Versuche vorbehalte.

Behandelt man die in der Ueberschrift genannten Verbindungen mit concentrirter Schwefelsäure, so findet eine Auflösung derselben statt. Verdampft man nachher eine so behandelte Schwefelsäure über der Spirituslampe in einem Platintiegel, so erhält man als Rückstand die

*) Als Auszug in der Zeitschrift für Chemie. N. F. 5, 324.

vorher zur Auflösung genommene Verbindung wieder und zwar in Form kleiner Krystalle, die sich durch Schönheit und durch glänzende Flächen auszeichnen. Wie bekannt liegt der Siedepunkt der Schwefelsäure bei + 338° und diese Temperatur ist somit diejenige, bei der die künstliche Bildung dieser Verbindungen bewerkstelligt werden kann. Haben sich die kleinen Krystalle einmal gebildet, so kann man nachher die Temperatur steigern wie man will, ohne die Krystalle zu verändern oder zu vernichten. Höchstens nehmen wir bei einigen Krystallen ein Decrepitiren wahr, hervorgerufen von kleinen Einschlüssen von Schwefelsäure im Inneren der Krystalle.

Nachdem ich so in wenigen Worten gleichsam das Allgemeine dieser Versuche und ihrer Resultate angedeutet habe, müssen wir jetzt zu den einzelnen Verbindungen übergehen.

Schwefelsaure Kalkerde.

Gibt man zu Schwefelsäure von 1,22 spec. Gew. kleine Bruchstücke von reinen Gypskrystallen, so verwandeln sich diese rasch durch Wasserentziehung in eine weisse porcellanartige Masse. Nach einiger Zeit — nach 24 Stunden, als ein Versuch mit 135 Grm. Schwefelsäure und 2 Grm. Gyps angestellt worden war — hatte sich aller Gyps in der Säure aufgelöst und setzte man nun neue Quantitäten von Gyps hinzu, so erreichte man bald die Grenze der Auflöslicheit der schwefelsauren Kalkerde, die sich vorzüglich dadurch anzeigt, dass die Lösung sich überaus langsam abklärt. Bei Untersuchung der abgeklärten Säure wurde gefunden, dass in 100 Theilen Schwefelsäure 1,059 Th. schwefelsaurer Kalkerde oder 1,324 Th. Gyps enthalten waren.

Als in ähnlicher Weise wasserfreier Gyps mit Schwefelsäure behandelt wurde, trat in gleicher Weise die Auflösung ein, nur schneller und ebenso erfolgte auch die Abklärung der Säure schneller. Aus 100 Theilen Säure wurden 1,992 Theile schwefelsaurer Kalkerde erhalten.

Bei einem 3. Versuch wurde natürlicher Anhydrit zur Säure gegeben, und nachher aus 100 Theilen Säure 1,953 Th. Anhydrit wieder erhalten.

Lässt man eine mit schwefelsaurer Kalkerde gesättigte concentrirte Schwefelsäure in einem offenen Glase so an der Luft stehen, dass sie nach und nach Wasser anziehen kann, so scheiden sich an den Wandungen und am Boden des Glases nach und nach deutlich ausgebildete Krystalle von Gyps aus, die sich durch Schärfe der Flächen auszeichnen. Verdünnt sich aber die Säure immer mehr und mehr, so scheidet sich der Gyps immer feinkrystallinischer und schliesslich pulverförmig aus.

Verdünnt man aber mit einem Male die Säure mit dem gleichen Gewichtstheil Wasser, so ist nach dem Erkalten im Filtrat kein Kalk nachweisbar. Dieser Versuch wurde auch quantitativ ausgeführt; der ausgeschiedene Gyps mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und dann dem Gewichte nach bestimmt, wobei sich ergab, dass in 100 Theilen Säure 1,971 Thl. Anhydrit enthalten waren, ein Resultat, das mit den oben angeführten Zahlen durchaus übereinstimmt.

Wendet man zu diesen Versuchen Nordhäuser Schwefelsäure von 1,9 spec. Gew. an, so findet eine noch reichlichere Auflösung statt. Die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Kalks erfolgt viel schneller, die Säure wird nach und nach viel dickflüssiger und verliert vollständig die Eigenschaft an der Luft weisse Nebel auszustossen. Lässt man eine solche Lösung an der Luft nach und nach Wasser anziehen, so überdeckt sich sehr bald die Oberfläche der Säure mit einer dicken krystallinischen Schicht, in der man nadelförmige Krystalle erkennen kann, während der untere Theil der Säure noch vollständig klar und durchsichtig ist. Ob dieses Salz als eine saure schwefelsaure Kalkerde oder als Gyps mit vielleicht geringerem Wassergehalt anzusehen ist, das lasse ich vor der Hand noch durchaus unbestimmt.

Zur quantitativen Bestimmung der Löslichkeit der schwefelsauren Kalkerde in der Nordhäuser-Schwefelsäure wurden 2 Versuche ausgeführt, und zwar der erste durch Abrauchen der Säure und der zweite durch Ausfällung mit Wasser, wobei sich ergab, dass 100 Theile der Säure 10,02 Th. und 9,23 Th. Anhydrit aufgelöst hatten, somit also eine nahe 5 mal grössere Quantität, als unter Anwendung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure. Beim Abdampfen dieser Säure erhält man die Anhydrit-Krystalle viel kleiner, doch immerhin von blendend weisser Farbe und schönem Glanze.

Das specifische Gewicht dieser so dargestellten Krystalle von Anhydrit ergab sich bei $+ 12^0$ C. zu 3,028, während ich das des natürlichen Anhydrits von Aussee = 2,967 fand, einerlei ob ich den Anhydrit vorher glühte oder nicht.

Schwefelsaurer Baryt.

Zu concentrirter Schwefelsäure wurden nach und nach kleine Quantitäten von Aetzbaryt gegeben, die sich anfangs rasch auflösten, doch später langsam. Als so viel Aetzbaryt hinzugegeben war, dass die Säure eine milchige Färbung angenommen hatte, wurde die Säure der Ruhe überlassen. Erst nach 8 Tagen hatte sich die Säure so weit geklärt,

dass in ihr durch Abdampfung der Gehalt an aufgelöstem schwefelsaurem Baryt bestimmt werden konnte, wobei sich ergab, dass 100 Thl. Säure 3,23 Theile schwefelsauren Baryt enthielten.

Bei unmittelbarer Anwendung von schwefelsaurem Baryt findet eine reichlichere Auflösung statt und zugleich auch klärt sich die Säure viel rascher. Der Versuch ergab, dass 100 Thl. Schwefelsäure 5,39 Thl. schwefelsauren Baryts aufgelöst hatten.

Dieser so künstlich dargestellte Schwerspath ist von weisser Farbe, mit stark glänzenden Flächen. Das specifische Gewicht desselben ergab sich zu 4,33 bis 4,375, somit niedriger als das des unlöslichen Schwerspaths, dessen spec. Gew. nach G. Rose zwischen 4,48 bis 4,72 liegen soll.

Lässt man eine so gesättigte Säure nach und nach an der Luft Wasser anziehen, so scheiden sich wasserhelle Krystalle aus, deren Natur noch nicht näher bestimmt werden konnte.

Wendet man bei diesen Versuchen Nordhäuser Schwefelsäure an, so findet auch hier eine viel reichlichere Auflösung statt.

Die Säure wird dickflüssiger, raucht nicht an der Luft. Bei langsamer Wasseranziehung findet auch hier auf der Oberfläche wie an den Wandungen des Gefässes eine Ausscheidung von Krystallen statt, zugleich aber lagert sich auf dem Boden des Gefässes eine trübe Masse ab, an der man mit Hülfe der Loupe sehr deutliche Krystallisationen beobachten kann. Nach und nach erstarrt die ganze Masse zu einen Aggregat von Krystallen, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt werden konnte. Als versucht wurde dieses Salz erst durch Abgiessen der überschüssigen Säure und dann durch Ausgiessen auf einen porösen Ziegelstein unter der Luftpumpe zu reinigen, so verwandelte sich nach und nach die wasserhelle Krystallmasse in eine weisse pulverförmige Masse, in gewöhnlichen schwefelsauren Baryt.

Aus 100 Theilen Nordhäuser Schwefelsäure wurden durch unmittelbares Abdampfen 14,85 Th. und durch Fällung mit Wasser 13,71 Theile schwefelsauren Baryts erhalten.

Schwefelsaurer Strontian.

Die Erscheinungen sind hier dieselben wie beim schwefelsauren Baryt und es ergab sich, dass in 100 Thln. der Säure 5,32 und 5,43 Theile schwefelsaurer Strontian aufgelöst waren.

Der so gewonnene künstliche Cölestin war vollständig krystallinisch, mit vielen glänzenden Flächen. Das specifische Gewicht desselben ergab

sich = 3,96, während das des natürlichen Cölestins nach Beudant = 3,92—3,96 gefunden ist.

In Nordhäuser Schwefelsäure ist der schwefelsaure Strontian viel leichter löslich und scheidet sich auch hier beim Abrauchen der Säure in grossen Krystallen aus, die aber immer undeutlich ausgebildet waren und beim stärkeren Erhitzen decrepitirten, wobei sich kleine Antheile von Schwefelsäure entwickelten. Der Versuch ergab, dass in 100 Theilen Säure 8,905 Th. schwefelsauren Strontians aufgelöst waren.

Schwefelsaures Bleioxyd.

Behandelt man Bleioxyd mit conc. Schwefelsäure, so verwandelt sich dasselbe nach und nach in schwefelsaures Bleioxyd, während sich in der Säure nur eine kleine Quantität auflöst. In 100 Th. solcher Säure wurden nämlich 0,13 Thl. schwefelsauren Bleioxyds gefunden. Dieses Salz als Rückstand bildete kleine überaus glänzende Krystalle, die sich durch einen Reichthum an Flächen auszeichneten.

In Nordhäuser Schwefelsäure ist das schwefelsaure Bleioxyd viel leichter löslich, wenn gleich die Säure dadurch die Eigenschaft des Dampfens an der Luft nicht verliert und auch nicht dickflüssiger wird. Aus 100 Th. solcher Säure wurden 4,02 Thl. schwefelsauren Bleioxyds erhalten, die von weisser Farbe zum grössten Theil eine warzenförmige unkrystallinische Masse bildeten.

Fassen wir zum Schluss die gewonnenen Resultate zusammen, so finden wir in 100 Theilen der mit den genannten Salzen behandelten Säure:

	in conc. Schwefelsäure:	in Nordhäuser Schwefelsäure:
Schwefelsaure Kalkerde	1,99	9,23
Schwefelsauren Baryt	5,39	13,71
Schwefelsauren Strontian	5,38	8,90
Schwefelsaures Bleioxyd	0,13	4,02.

Hiernach ergeben sich folgende Löslichkeitsverhältnisse der genannten Salze, nämlich:

	in 100 Thln. conc. Schwefels.:	Nordhäuser Schwefelsäure:
Schwefelsaurer Kalkerde	2,03	10,17
Schwefelsauren Baryts	5,69	15,89
Schwefelsauren Strontians . . .	5,68	9,77
Schwefelsauren Bleioxyds	0,13	4,19

Zur Bestimmung des Jods.

Von

Wilhelm Reinige.

Eine neue, sehr bequeme und ebenso sichere Methode das Jod für sich oder mit Brom und Chlor in jedem Verhältnisse gemischt, zu bestimmen, beruht auf der interessanten Zersetzung des übermangansauren Kalis durch Jodkalium. Vermischt man die neutralen Lösungen beider Salze, so verschwindet alsobald die rothe Farbe, es scheidet sich allmählich ein brauner Niederschlag, Manganhyperoxyd, aus, und die überstehende Flüssigkeit enthält nun freies Kali und jodsaures Kali neben dem resp. Ueberschuss eines der angewandten Salze. Angestellte Versuche ergaben, dass genau 1 Atom Jodkalium zur Zersetzung von 2 Atomen übermangansauren Kalis erforderlich ist:

$$KaJ + 2\,(KaO.\ Mn_2\,O_7) = KaO,\ JO_5 + 2\ KaO + 4\ Mn\,O_2.$$

Siedhitze beschleunigt die Zersetzung, und bei sehr verdünnten Lösungen setzt man etwas kohlensaures Kali zu, um dieselbe einzuleiten.

Da nun Brom und Chlor unter denselben Verhältnissen sich indifferent zeigen, so dürfte die besprochene Reaction wohl die bequemste Methode zur quantitativen Bestimmung des Jods liefern. Man bereitet sich vor Allem eine Lösung, die das Jod, resp. Brom und Chlor, an Kalium gebunden enthält; einen übergrossen Gehalt an freiem Alkali stumpft man durch Schwefelsäure fast ab, andererseits macht man durch kohlensaures Kali schwach alkalisch. Dann erhitzt man in einem Becherglase zum gelinden Kochen, setzt nach und nach eine Lösung von 2,5 Grm. übermangansauren Kalis in 497,5 Grm. destillirten Wassers zu, und lässt nach jedesmaligem Zugeben erst wieder zum Sieden sich erhitzen. Wenn die über dem sich schnell zu Boden setzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit, auch nach wiederholtem Aufkochen, entschieden röthlich gefärbt erscheint, ist alles Jodkalium zersetzt. Nachdem man durch unterschwefligsaures Natron (in titrirter Lösung) den geringen Ueberschuss an Chamäleonlösung bestimmt hat, gibt die verbrauchte Menge der letzteren die Menge des Jods an, denn jeder Gramm derselben entspricht genau 2 Milligrammen Jods.

Das Resultat ist ein genaues; das freie Alkali wirkt, wenn man nicht zu lange kocht, nicht auf die Uebermangansäure in dieser Ver-

dünnung, und zur sicheren Erkennung der Farbe entfernt man nach jedesmaligem Aufkochen einige Augenblicke vom Feuer, damit der Niederschlag sich geschwinder absetze. Dass organische und andere reducirende Substanzen sorgfältig gemieden werden müssen, braucht nicht erst gesagt zu werden. Was die Empfindlichkeit der Reaction betrifft, mag daraus erhellen, dass dieselbe erlaubt, die dem käuflichen Bromkalium beigemischte Spur Jodkalium noch entschieden zu bestimmen.

Zur Prüfung vorstehender Methode wurden zunächst 6 Theile reinen Jods mit so viel Kalilauge übergossen, wie nöthig zur vollständig farblosen Lösung, dann mit destillirtem Wasser auf 150 Theile gebracht. Je 30 Theile dieser Lösung enthielten also 1 Theil durch übermangansaures Kali bestimmbares Jod, als Jodkalium, neben etwas jodsaurem Kali, welches hierbei jedoch indifferent war.

Die Lösung des übermangansauren Kalis wurde mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak auf ihren Gehalt geprüft, und die Lösung des unterschwefligsauren Natrons so gestellt, dass ein Theil derselben genügte, um gerade 1 Theil der Chamäleonlösung zu entfärben.

Versuch 1. Es wurden 30 Grm. Jodlösung (= 1 Grm. Jod) mit 506 Grm. Chamäleonlösung vermischt, eine Viertelstunde der Siedhitze ausgesetzt, dann bis zur Entfärbung der über dem Niederschlage stehenden rothen Flüssigkeit 5,5 Grm. unterschwefligsaure Natronlösung zugesetzt. Mithin waren durch die Jodlösung 500,5 Grm. der Lösung des übermangansauren Kalis reducirt, entsprechend einem Gehalt von 1,001 Grm. Jod.

Versuch 2. Es wurden 0,7 Grm. Aetzkali in 15 Grm. Wasser zum Sieden erhitzt und einige Tropfen Chamäleonlösung zugesetzt. Die Flüssigkeit zeigte sich nach einigem Kochen wohl grün statt roth, aber nicht entfärbt. Jetzt wurden 4,89 Grm. Jodlösung (= 0,163 Grm. Jod) zugegeben und 83,9 Grm. übermangansaure Kalilösung gebraucht, bis zur entschieden rothen Färbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit. Von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons genügten 2,2 Grm. zur Entfärbung. Es waren also 81,7 Grm. Chamäleonlösung verbraucht, entsprechend einem Jodgehalt von 0,1634 Grm.

Versuch 3. Es wurden 2,6 Grm. kohlensauren Kalis mit 20 Grm. Wasser übergossen und wie in 2. mit übermangansaurem Kali geprüft, dann 4,85 Grm. Jodlösung (= 0,1616 Grm. Jod) zugegeben. Von der Lösung des übermangansauren Kalis wurden nun noch 82,5 Grm., und

von der des unterschwefligsauren Natrons 2 Grm. verbraucht; mithin nachgewiesen 0,161 Grm. Jod.

Versuch 4. 10 Grm. käuflichen, jodhaltigen Bromkaliums wurden zusammen mit wenig kohlensaurem Kali in 30 Grm. Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, und so lange übermangansaure Kalilösung zugegeben als solche noch entfärbt wurde. Nach Zusatz von 5,2 Grm. Jodlösung (= 0,174 Grm. Jod) wurden 89,3 Grm. übermangansaure Kalilösung und 1,9 Grm. unterschwefligsaure Natronlösung verbraucht, also gefunden 0,1748 Grm. Jod.

Versuch 5. War einfach die Wiederholung des vorigen, nur wurde statt Bromkalium Kochsalz genommen. Resultat ebenso genau.

Versuch 6. Hier wurde Alles zusammengebracht: 7 Grm. Bromkalium, ebensoviel Chlornatrium, 1,5 Grm. kohlensaures Kali und 1 Grm. Aetzkali in 50 Grm. Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und so lange Chamäleonlösung zugesetzt als solche sich entfärbte. Die Flüssigkeit wurde durch einen geringen Ueberschuss wieder grün statt roth. Dann wurden 3,74 Grm. Jodlösung (= 0,1246 Jod) zugegeben. Resultat der Bestimmung 0,125 Jod.

Berlin im August 1869.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu Molybdän — und Titansäure.

Von

Schönn.

Vom Wasserstoffsuperoxyd ist bekannt, dass es sowohl oxydirt als reducirt. Nun glaube ich berechtigt zu sein, mit grosser Wahrscheinlichkeit noch auf eine andere obige Erscheinungen vielleicht stets begleitende Wirkung dieser Verbindung schliessen zu dürfen, die nämlich, Stoffe in eine andere Modification überzuführen. — Von den Verbindungen, die bei höherer Temperatur anders gefärbt erscheinen und bei niederer wieder die ursprüngliche Farbe annehmen, ist es mir bei der Titan- und Molybdänsäure gelungen, dieselben Farbenänderungen durch Wasserstoffsuperoxyd sowohl im festen Zustande als im gelösten zu erhalten. Reibt man nämlich feste Molybdänsäure oder molybdänsaures Natron mit Baryumsuper-

oxydhydrat zusammen, so bemerkt man schon während des Reibens, dass die Masse schwach gelb wird; sobald man nun eine beliebige Säure, z. B. einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure zusetzt, erhält man eine tiefgelbe Masse. Behandelt man in gleicher Weise feste, durch Kochen gefällte Titansäure, so entsteht intensiv rothgelbe Färbung. Die Farbenänderungen entsprechen den durch Glühen der beiden Säuren vorübergehend hervorgerufenen Erscheinungen, sind aber bleibend. Statt des Baryumsuperoxydhydrats kann man auch Natriumsuperoxyd und eine beliebige Säure wählen. — Aber auch Lösungen führen zu demselben Resultate. Titansäurelösung wird durch eine verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung bei Gegenwart von Säure intensiv rothgelb gefärbt. Molybdänsäurelösung oder Lösung von molybdänsaurem Natron gibt mit saurer Wasserstoffsuperoxydlösung gelbe Färbung. In beiden Fällen findet keine Gasentwickelung statt. Heftiges Schütteln bei Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd brachte öfter unter Gasentwickelung Entfärbung der Molybdänsäurelösung hervor. Blaues molybdänsaures Molybdänoxyd wird durch Wasserstoffsuperoxyd zuerst unter Gasentwickelung oxydirt und farblos, dann gelb. Durch Reductionsmittel violett gewordene Titansäurelösung wurde durch Wasserstoffsuperoxyd gleich intensiv rothgelb, ohne dass ich die Zwischenstufe der Oxydation an der Entfärbung beobachten konnte. Schliesst man Titanverbindungen mit Natrium auf, wie ich es in dem Aufsatze: Aufschliessung vermittelst Natriums*), angegeben, und bildet sich aus dem überschüssigen heissen Natrium bei Luftzutritt Natriumsuperoxyd, so erhält man, wenn nicht gehörig ausgewaschen worden, bei der Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure, keine violette Lösung, sondern die obige tief rothgelbe.

Ob Niobsäure und Thorerde sich ähnlich verhalten, konnte ich wegen mangelnden Materials nicht prüfen. Dass Zinkoxyd nicht in derselben Weise modificirt wird, wie ich gefunden, kann nicht befremden, da die anwesende Säure sogleich die Bildung eines Zinksalzes hervorruft. Man müsste also reines Wasserstoffsuperoxyd anwenden. Auch mit Zinnoxyd erlangte ich bisher nur ein negatives Resultat.

Stettin, den 29. December 1869.

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 8. p. 380

Uedermangansaures Kali in alkalischer Lösung.

Von

Dr. Mohr.

Bei der Rettung der Uebermangansäure durch Aschoff*) gegen die Behauptungen von Phipson blieb ein Punkt nicht genügend erörtert, der nämlich: dass eine Lösung von neutralem übermangansaurem Kali durch Kalilösung grün wird. Diese Umwandlung von Mn_2O_7 in $2MnO_3$ ist nur dadurch möglich, das entweder 1 At. Sauerstoff entweicht, oder Stoffe vorhanden sind, welche dies Atom Sauerstoff aufnehmen. Aschoff sagt an obiger Stelle S. 221: »1,8447 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Kali in mangansaures Salz reducirt.« Dieser Vorgang ist unbegreiflich und auch nicht wahr.

Wenn man geschmolzenes Aetzkali oder Natron in reinem dest. Wasser löst, und nun Krystalle von übermangansaurem Kali hineinwirft, so lösen sie sich mit violetter Farbe. Diese Lösung lässt sich zum Kochen erhitzen, ohne dass sie grün wird oder sich sonst wie entfärbt. Es entweicht also kein Sauerstoff. Diese alkalische Lösung ist das empfindlichste Reagens für organische und überhaupt reducirende Stoffe. Fügt man dann einen Tropfen unterschwefligsaures Natron bei, so wird sie augenblicklich grün; ebenso von Zucker, Gummi, Weingeist, Stärke, Papier u. a., welche Stoffe in saurer Lösung gegen Uebermangansäure ziemlich indifferent sind.

Lässt man einen Tropfen dieser Lösung auf Filtrirpapier fallen, so entsteht sogleich ein breiter grüner Rand, der sehr bald in die braune Farbe des Manganhyperoxydhydrates übergeht. Lässt man einen Tropfen einer Lösung des reinen übermangansauren Kalis auf Filtrirpapier fallen, so breitet sich derselbe mit einem violetten Rande im Papiere aus, bleibt lange stehen und zeigt erst nach dem Trocknen die braune Farbe des Hyperoxydhydrates. Betupft man diesen rothen Fleck auf dem Papier mit einer Natron- oder Kalilösung, so wird die betupfte Stelle sogleich grün, und bald darauf gelbbraun. Der Wasserrand von reinem übermangansaurem Kali ist vollkommen farblos und nicht grün. Man ersieht hieraus

*) Poggend. Ann. 111., 217.

dass die alkalische Lösung des übermangansauren Kalis stärker oxydirend wirkt, als die neutrale oder saure.

Es war gerade eine Natronlösung vorhanden, welche mit dem neutralen übermangansauren Kali eine grüne Lösung hervorbrachte. Es wurde ein Theil dieser Natronlösung im Silbertiegel eingekocht und dann geglüht. Nach dem Erkalten wurde wieder gelöst und dann Krystalle von übermangansaurem Kali hineingeworfen, welche sich jetzt mit violetter Farbe lösten. Es ist also klar, dass die Wirkung der Natronlösung nur von ihrem Gehalt an organischen Stoffen bedingt war, welche hier durch das Glühen zerstört wurden, und ebenso, dass in dem oben angeführten Fall von Aschoff nur der Gehalt seines Kalis an organischen Stoffen die Ursache der Reduction in Mangansäure war. Er führt zwar auf S. 222 an, dass ein kleiner Ueberschuss von erhaltenem Manganhyperoxyd durch die Unmöglichkeit, organische Stoffe abzuhalten, erklärt werde; allein diese Erklärung ist nicht genügend, denn ohne die organischen Stoffe wäre gar keine Zersetzung eingetreten, und auch durch Kohlensäure keine Mangansäure zersetzt und kein Manganhyperoxyd abgeschieden worden. Man kann also zu diesen Versuchen keine auf nassem Wege bereitete Alkalilösung gebrauchen, sondern muss dieselbe aus geschmolzenem Hydrat darstellen, und ebenso kann man jede Alkalilösung mit einer Lösung von reinem übermangansaurem Kali auf ihren Gehalt an organischen Stoffen prüfen, denn eine Grünfärbung derselben verräth einen Gehalt an organischen Stoffen. In diesem Umstande liegt denn auch die Widerlegung von Phipson, welcher das übermangansaure Kali als doppelt mangansaures Kali ansah, weil es durch Zusatz von Alkali die grüne Farbe annahm, d. h. in einfach mangansaures Kali überging. Auch seine Kalilösung enthielt humusartige Stoffe, die sie beim Coliren durch Leinen nur zu leicht aufnimmt. Dass hier eine sehr kleine Menge organischer Substanz sehr energisch wirkt, begreift sich leicht an der Art der Zersetzung, wo von 7 Atomen Sauerstoff nur 1 At. zur Wirkung kommt, um 2 At. Mangansäure zu bilden. Bei der Reduction der Uebermangansäure in saurer Lösung kommen von 7 At. Sauerstoff 5 zur Wirkung und 2 bleiben mit Mn_2 zu 2MnO vereinigt; es wird also in alkalischer Lösung 5 mal soviel übermangansaures Kali zerstört, als in saurer Lösung und darnach eine grössere Menge des oxydirenden Körpers gemessen.

Zur Messung der organischen Körper in natürlichen Gewässern lässt sich das alkalische übermangansaure Kali gleichwohl nicht gut verwenden. Wenn man ein natürliches Wasser mit vorsichtiger Abhaltung alles Staubes

eindampft, dann zuletzt geschmolzenes Aetznatron darin auflöst, so gibt diese Flüssigkeit mit reinem übermangansaurem Kali versetzt immer eine grüne Farbe, anfangs sogleich, mitunter nach einigem Erwärmen. Ein Ueberschuss von der rothen Lösung in der grünen lässt sich um so weniger leicht erkennen, als überhaupt die grüne Lösung stärker gefärbt ist, und oft tritt, nachdem schon ein violetter Ton erschienen war, nach einiger Zeit wieder die rein grüne Farbe ein. Das langsame Verschwinden der röthlichen Färbung bei vollendeten Titrirungen mit übermangansaurem Kali ist immer eine Folge von beigemengten organischen Stoffen; in reinen Flüssigkeiten findet es niemals statt, und die röthliche Farbe steht Tage lang.

Eine Rückmessung des übermangansauren Kalis lässt sich wegen der Gegenwart des mangansauren nicht ausführen. Man muss natürlich die alkalische Lösung mit Schwefelsäure stark übersättigen und dabei zerfällt die Mangansäure in Hyperoxyd und Uebermangansäure; die Flüssigkeit trübt sich und die Arbeit ist verdorben, sowohl wegen der Färbung, als auch weil die unbekannte Menge Hyperoxyd mehr Sauerstoff enthält, als sie bei der Chamäleonanalyse enthalten soll.

Bei Einhaltung ganz gleicher Verhältnisse in Natronzusatz, Verdünnung und Erwärmung kann das Erscheinen der röthlichen Farbe in der grünen eine vergleichsweise Bestimmung der organischen Stoffe gestatten, die bei natürlichen Wässern immer aus Humussäure oder Quellsäure bestehen. Salpetrigsaure Salze wirken in alkalischer Lösung nicht auf das Hypermanganat, in saurer bekanntlich sehr stark, und so ist wenigstens diese Quelle der Unsicherheit, die aus der Gegenwart von salpetrigsauren Salzen entspringt, vermieden. Ammoniaksalze wirken kalt gar nicht, in der Wärme langsam zersetzend, indem sich braunes Hyperoxydhydrat abscheidet.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die verschiedenen Methoden der Braunsteinprüfung.

Von

E. Sherer und **G. Rumpf.**

Nachdem lange Zeit die Werthbestimmung des Braunsteins allgemein nach der Methode von Fresenius und Will vorgenommen wurde, ist diese in letzter Zeit von englischer Seite angefochten worden.*) Es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass diese Methode zwar den wahren Gehalt des Braunsteins an Manganhyperoxyd angibt, nicht aber den Werth desselben als chlorentwickelnde Substanz, indem etwaige Beimengungen von metallischem Eisen oder von Eisenoxydulverbindungen bei der Behandlung mit Salzsäure einen Theil des wirksamen Sauerstoffs für sich in Anspruch nehmen, während sie bei der Behandlung mit Schwefelsäure und oxalsaurem Natron unverändert bleiben. In Folge dessen ist die Fresenius-Will'sche Methode in einigen Laboratorien durch die Eisenmethode verdrängt worden, während sie in anderen beibehalten blieb, wodurch eine für Käufer und Verkäufer gleich unangenehme Unsicherheit in der Bestimmung der Handelswaare eintrat. Dies hat uns veranlasst die sämmtlichen bekannten Methoden der Braunsteinprüfung einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

Es war unsere Aufgabe durch Reihen von Versuchen festzustellen, in wie weit die nach derselben Methode erhaltenen Resultate Uebereinstimmung unter einander zeigen und dann die Ursachen etwaiger Abweichungen zwischen den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultaten zu ermitteln.

Als Material diente ein amerikanischer Braunstein, von dem eine grössere Quantität gemischt, gepulvert und bei 100° C. getrocknet wurde. Der Wassergehalt betrug 0,749 Proc. Proben für die sämmtlichen anzustellenden Versuche wurden hintereinander abgewogen.

I. Methode von Fresenius und Will.

Da eine langjährige Erfahrung die Constanz der nach dieser Methode zu erhaltenden Resultate ausser allen Zweifel gestellt hat, so lassen wir hier nur 3 Versuche folgen, welche dazu dienten den Gehalt des vorliegenden Braunsteins nach diesem Verfahren zu ermitteln.

---

*) Vergl. diese Zeitschr. Bd. 8. p. 509.

1) 2,1098 Grm. Braunstein gaben 1,355 Grm. CO_2 = 63,49 %.
2) 1,5103 Grm. Braunstein gaben 0,970 Grm. CO_2 = 63,49 %.
3) 1,3645 Grm. Braunstein gaben 0,8770 Grm. CO_2 = 63,53 %.

II. Eisen-Methode.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass eine abgewogene Menge Clavierdraht in einem stets mit Kohlensäure gefüllten Kolben in Salzsäure gelöst wurde. Dann wurde ein Röhrchen, welches den abgewogenen Braunstein enthielt, zu der Eisenchlorürlösung gebracht und bis zur völligen Zersetzung des Braunsteins gekocht. Die im Kohlensäurestrom erkaltete Lösung wurde dann mit chromsaurem Kali (100 CC. = 1,68 Fe) titrirt. Das Gewicht des abgewogenen Eisendrahtes war stets durch Multiplication mit 0,997 auf reines Eisen umgerechnet.

Prüfung des Braunsteins.

1) 0,8748 Grm. Braunstein und 1,0796 Grm. reines Eisen	gebraucht 22,7 CC. chromsaures Kali = 62,00 %.
2) 0,7504 Gr. Braunstein und 1,03668 Gr. reines Eisen	gebraucht 25,85 CC. chromsaures Kali = 62,35 %.
3) 0,8746 Gr. Braunstein und 1,1686 Gr. reines Eisen	gebraucht 27,65 CC. chromsaures Kali = 62,54 %.
4) 0,7604 Gr. Braunstein und 0,9692 Gr. reines Eisen	gebraucht 21,45 CC. chromsaures Kali = 62,20 %.
5) 0,9312 Gr. Braunstein und 1,3846 Gr. reines Eisen	gebraucht 38,2 CC. chromsaures Kali = 61,97 %.
6) 0,5467 Gr. Braunstein und 1,2183 Gr. reines Eisen	gebraucht 46,8 CC. chromsaures Kali = 61,39 %.
7) 1,1356 Gr. Braunstein und 1,0787 Gr. reines Eisen	gebraucht 10,2 CC. chromsaures Kali = 62,07 %.
8) 1,0446 Gr. Braunstein und 1,0792 Gr. reines Eisen	gebraucht 14,6 CC. chromsaures Kali = 62,01 %.

Es geht aus den Versuchen hervor, dass diese Methode keineswegs sichere Resultate liefert.

III. Bestimmung des aus dem Braunstein durch Salzsäure entwickelten Chlors als Chlorkalk.

Diese Methode hat vor allen anderen den Vorzug, dass der Braunstein ganz in derselben Weise behandelt wird wie dies auch im Grossen behufs der Darstellung von Chlorkalk geschieht.

Abgewogene Mengen Braunsteins wurden mit rauchender Salzsäure in einem Kölbchen erhitzt; das entweichende Chlor passirte ein zweites

Kölbchen und ein U-förmiges Rohr, beide mit verdünnter Kalkmilch gefüllt. Der entstandene Chlorkalk wurde nach der Methode von Penot mit arseniger Säure titrirt.

1) 1,0561 Grm.	Braunstein;	53,9 CC.	AsO_3	= 62,60 %.
2) 1,0845 Grm.	«	56,05 CC.	« «	= 63,39 %.
3) 1,2045 Grm.	«	61,7 CC.	« «	= 62,83 %.
4) 0,4222 Grm.	«	20,7 CC.	« «	= 60,14 %.
5) 0,8102 Grm.	«	39,75 CC.	« «	= 60,18 %.
6) 0,4929 Grm.	«	23,15 CC.	« «	= 59,06 %.
7) 0,4875 Grm.	«	23,15 CC.	« «	= 58,15 %.

Diese Zahlen beweisen, dass constante Resultate auf diese Weise nicht erhalten werden können.

IV. Methode von Bunsen.

Der Braunstein wurde wie bei der vorhergehenden Methode mit Salzsäure erhitzt, wobei, um das Zurücksteigen zu verhindern, einige Stückchen Magnesit zugefügt wurden. Das entwickelte Chlor wurde in eine concentrirte Lösung von Jodkalium geleitet und das freigewordene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Da es nicht räthlich schien, weniger als 1/2 Grm. Braunstein zu jedem Versuch zu verwenden, so wurde die erhaltene Lösung von Jod in Jodkalium auf 250 CC. gebracht und von diesen 50 CC. titrirt.

Stellung des unterschwefligsauren Natrons.

Jodlösung I. 3,0436 Grm. Jod in 250 CC.

10 CC. derselben entsprachen 17,9 CC. NaO,S_2O_2.

1000 CC. NaO,S_2O_2 entsprachen demnach 6,801 Grm. Jod oder . . . . 2,3294 Grm. MnO_2

Jodlösung II. 2,4767 Grm. Jod in 250 CC.

10 CC. derselben entsprachen 14,60 CC. NaO,S_2O_2.

1000 CC. NaO,S_2O_2 entsprachen demnach 6,808 Grm. Jod oder . . . . 2,3319 Grm. MnO_2.

Es entsprachen also im Mittel 1000 CC. NaO,S_2O_2 2,3306 Grm. MnO_2.

Prüfung des Braunsteins.

1) 0,6472 Grm.	Braunstein,	35,8 CC.	NaO,S_2O_2	= 62,76 % MnO_2.
2) 0,6427 „	„	34,6 „	„ „	= 62,73 % „
3) 0,6035 „	„	32,5 „	„ „	= 62,73 % „

Da diese drei Versuche eine fast vollständige Uebereinstimmung zeigten, hielten wir es für unnöthig, die Versuchsreihe weiter auszudehnen.

Zusammenstellung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate.

	Mittel.	Grösste Diff.
1) Nach Fresenius und Will	63,50 %	0,04 %
2) Eisen-Methode	62,06 %	1,15 %
3) Bestimmung als Chlorkalk	60,90 %	5,24 %
4) Methode von Bunsen	62,74 %	0,03 %.

Es geht hieraus hervor, dass nur die Methode von Fresenius und Will und die Methode von Bunsen genügend übereinstimmende Zahlen liefern. Es ist ausserdem nicht zu bezweifeln, dass die Methode von Bunsen den wahren Handelswerth des Braunsteins angibt, da bei derselben nur das mittelst Salzsäure darstellbare Chlor bestimmt wird. Es zeigt sich dann, dass die Methode von Fresenius und Will in unserem Fall ein zu hohes Resultat lieferte, die beiden anderen Methoden dagegen den Werth des Braunsteins zu niedrig finden liessen und es war unsere Aufgabe die Gründe dieses Verhaltens zu suchen.

Fehlerquellen der verschiedenen Methoden.

Der Grund, warum die Fresenius-Will'sche Methode ein zu hohes Resultat lieferte, ist bereits anfangs erwähnt worden. Wir haben nicht für nöthig erachtet uns davon zu überzeugen, dass unser Braunstein Eisen oder Eisenoxydulverbindungen beigemengt enthielt, da wir nur ein rein praktisches Ziel vor Augen hatten und die Möglichkeit, dass Braunstein in dieser Weise verunreinigt im Handel vorkommen kann, nicht zu bestreiten ist.

Dass wirklich ein selbst sehr bedeutender Zusatz von metallischem Eisen die nach dieser Methode zu erhaltenden Resultate nicht beeinflusst, geht aus folgendem Versuch hervor:

Zu 2,4745 Grm. Braunstein wurden 1,4706 Grm. Eisen gebracht; man erhielt fast dasselbe Resultat wie bei den früheren Versuchen, nämlich 63,13 %, obgleich der Eisenzusatz genügend gewesen wäre $^3/_4$ des Braunsteins beim Auflösen in Salzsäure unwirksam zu machen. Es ist daher unzweifelhaft, dass diese Methode nicht unter allen Umständen zulässig ist und da es sehr wünschenswerth erscheinen muss, alle Braunstein-Analysen in derselben Weise auszuführen, dürfte sie für genaue Analysen überhaupt nicht zu empfehlen sein.

Ob wirklich eine Verunreinigung durch Eisen oder Eisenoxydul-Verbindungen der einzige Grund der zu hohen Resultate ist, welche diese Methode unter Umständen liefert, und in welchen Braunsteinsorten solche

häufig vorkommen, darüber behalten wir uns weitere Untersuchungen vor. — Bezüglich der Eisenmethode fanden wir, dass der Grund der Abweichung zwischen den einzelnen Bestimmungen, sowie der im allgemeinen zu niedrigen Resultate darin liegt, dass häufig eine kleinere oder grössere Quantität noch unzersetzten Braunsteins an die Oberfläche der Eisenlösung getrieben wird, wo dann das entstehende Chlor keine Gelegenheit mehr findet, auf das Eisenchlorür oxydirend zu wirken und mit dem Kohlensäurestrom entweicht.

Wir haben uns hiervon überzeugt, indem wir die den Kolben verlassenden Gase einen zweiten Kolben passiren liessen, welcher ebenfalls eine bekannte Menge Eisenchlorür enthielt; sobald etwas von dem Braunstein an die Oberfläche getrieben wurde, trat Gelbfärbung der Flüssigkeit in dem zweiten Kolben ein, zum Beweis, dass das aus dem ersten Kolben entwichene Chlor in dem zweiten die Bildung von Eisenchlorid veranlasste.

Der Inhalt beider Kolben wurde jeder für sich mit chromsaurem Kali titrirt.

Abgewogener Braunstein: 0,8129 Grm.
Reines Eisen des ersten Kolbens: 1,06519 Grm.
Dazu gebrauchtes chromsaures Kali: 25,8 CC. = 60,48 %
Reines Eisen des zweiten Kolbens: 0,989 Grm.
Dazu gebrauchtes chromsaures Kali: 57,62 CC. = 1,99 %
62,47 %.

Berücksichtigt man nur den Inhalt des ersten Kolbens, wie dies bei allen früheren Bestimmungen geschah, so erhält man ein Resultat, welches 2 Procent unter der Wahrheit bleibt, während das Gesammtresultat ziemlich gut mit den nach Bunsen's Methode erhaltenen stimmt. Wenn somit auch der Beweis geliefert ist, dass genaue Resultate durch diese Methode erzielt werden können, so ist dies doch nur unter Erfüllung sehr lästiger Bedingungen möglich, und es ist kein Grund einzusehen, warum man sie der rascheren und viel sichereren Methode von Bunsen vorziehen sollte.

Statt des metallischen Eisens ein Eisenoxydulsalz, etwa schwefelsaures Eisenoxydulammon anzuwenden und die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure zu bewerkstelligen, halten wir für unzulässig, obgleich dabei eine innigere Mischung von Braunstein und Eisenoxydul erzielt werden kann. Jahrelange Erfahrungen im hiesigen Laboratorium haben gezeigt, dass es sehr schwierig ist, solche Eisensalze sowohl frei von Eisenoxyd als auch frei von anhaftender Feuchtigkeit vorräthig zu halten.

Der Grund, warum die Bestimmungen als Chlorkalk so bedeutende Abweichungen unter sich zeigten, war leicht einzusehen. Da Chlorkalk schon bei + 40° C. in chlorsauren Kalk überzugehen beginnt, so musste eine mehr oder minder starke Erwärmung der Kalkmilch, hervorgerufen durch einen mehr oder minder raschen Gang der Operation bedeutende Abweichungen im Gefolge haben. Versuche diesem Uebelstand durch äussere Abkühlung zu steuern, führten zu keinem befriedigenden Resultat, wie folgende Proben beweisen, bei welchen die Kalkmilch durch ein Gemisch von Glaubersalz und Salzsäure abgekühlt wurde:

1)	0,3633 Grm.	Braunstein;	18,9 CC.	AsO_3	= 63,80 %
2)	0,7778 Grm.	«	38,45 CC.	«	= 60,64 %
3)	8,185 Grm.	«	40,5 CC.	«	= 60,70 %
4)	0,9204 Grm.	«	46,25 CC.	«	= 61,64 %
5)	0,6975 Grm.	«	35,65 CC.	«	= 62,69 %
6)	0,5581 Grm.	«	26,85 CC.	«	= 59,01 %.

Es kann daher diese Methode nur zu annähernden Bestimmungen benutzt werden.

Bezüglich der Bunsen'schen Methode möchten wir nur noch hervorheben, dass es unbedingt nothwendig ist die Bestimmung des Jods sofort nach Beendigung des Chloreinleitens vorzunehmen, da nach längerer Zeit der Gehalt an freiem Jod durch Zersetzung von Jodwasserstoffsäure zunimmt, wie dies zwei Titrirungen beweisen, welche mit weiteren 50 CC. der zu den Versuchen 1 und 2 benutzten Flüssigkeit angestellt wurden, nachdem diese 24 Stunden gestanden hatten; sie ergaben beide über 65 % MnO_2.

Als Gesammtresultat aus den angeführten Versuchen geht somit hervor, dass an Schärfe der Resultate die Bunsen'sche Methode alle anderen übertrifft und man wird ihr zugleich den Vorzug der Einfachheit vor der Eisenmethode nicht abstreiten können, wenn man bedenkt, dass letztere eine Wägung mehr und die Anwendung eines Kohlensäurestroms erfordert. *)

Für vorläufige Bestimmungen, wie sie häufig in den Gruben vorgenommen werden, dürfte die Fresenius-Will'sche Methode noch immer als die beste, weil einfachste, erscheinen; umsomehr als hier eine Verunreinigung durch metallisches Eisen noch nicht zu fürchten ist.

Schliesslich glauben wir der Erwägung anheimgeben zu müssen, ob

*) Vergl. hierzu auch Mohr, d. Z. 8. 311.

der Gehalt des Braunsteins nicht besser in chlorometrischen Graden statt in Procenten Manganhyperoxyd ausgedrückt würde, da sowohl die Methode von Bunsen, wie die Eisenmethode nicht den Gehalt an Manganhyperoxyd, sondern das zu erhaltende Chlor angeben und hierdurch eine übereinstimmende Ausdrucksweise für Braunstein und Chlorkalk erzielt würde.

Wiesbaden, den 11. October 1869.

Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure, vornehmlich bei Gegenwart von salpetersauren Alkalien.

Von

R. Fresenius.

Von allen analytischen Bestimmungen kommt die der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt mit am häufigsten vor. Man hielt dieselbe früher für sehr genau und wandte sie auch bei Atomgewichtsbestimmungen häufig an. Wohl war es schon seit langer Zeit, namentlich auch durch E. Mitscherlich (Pogg. Ann. 55. 214) bekannt, dass der schwefelsaure Baryt eine grosse Neigung hat, andere Salze mit niederzureissen und dass sein Gewicht namentlich dann zu hoch ausfällt, wenn salpetersaure Salze zugegen sind. Man glaubte aber längere Zeit hindurch richtige Resultate zu erhalten, wenn man den schwefelsauren Baryt nach dem Glühen mit verdünnter Salzsäure digerire, neuerdings auswüsche, wieder glühe und wöge. — Aber diese Ansicht erwies sich nicht als richtig, wenigstens gelang es H. Rose*) nicht einen durch anhaftendes Chlorbaryum und Chlorkalium verunreinigten schwefelsauren Baryt so zu reinigen.

A. Mitscherlich**) empfahl, den schwefelsauren Baryt dadurch zu reinigen, dass man ihn in concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung durch Wasser fällt; aber ich wies schon am angeführten Orte meiner Zeitschrift darauf hin, dass diese Reinigungsmethode dann zu falschen Resultaten führen müsse, wenn der schwefelsaure Baryt durch Barytsalze verunreinigt ist.

*) Pogg. Ann. 113. 627. — Diese Zeitschr. 1. 80.

**) Journ. f. prakt. Chem. 83. 456. — Diese Zeitschr. 1. 81.

Nach den Angaben von Stolba*) soll sich der durch andere Salze verunreinigte schwefelsaure Baryt dadurch reinigen lassen, dass man den durch mit Filtration verbundene Decantation ausgewaschenen Niederschlag mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, welche mit schwefelsaurem Baryt gesättigt und mit Essigsäure angesäuert ist, nahe der Siedehitze digerirt und den Niederschlag dann und zwar unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auswäscht.

Die vielfältigen Erfahrungen, welche ich in meinem Laboratorium zu machen Gelegenheit hatte, standen mit den früheren Angaben keineswegs in vollkommenem Einklang und ich erachtete es daher für geboten über die Bestimmung der Schwefelsäure durch Baryt unter verschiedenen Umständen und namentlich auch bei Gegenwart von Nitraten eine Reihe systematischer Versuche anzustellen.

Die Resultate derselben und die daraus sich ergebenden Schlüsse theile ich nachstehend mit.

Zu den Versuchen diente:

1. Eine Lösung von reinem neutralem schwefelsaurem Kali, in der zunächst die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum unter möglichst günstigen Umständen bestimmt wurde. Da die Versuchsreihen nicht direct hintereinander ausgeführt wurden, so dienten zu verschiedenen derselben Lösungen von schwefelsaurem Kali von verschiedenem Gehalte.

2. Reine verdünnte Salzsäure, im Liter 113 Grm. Chlorwasserstoff enthaltend.

3. Eine Lösung von reinem Chlornatrium, 100 Grm. im Liter enthaltend.

4. Eine Lösung von reinem chlorsaurem Kali, 100 Grm. im Liter enthaltend.

5. Eine Lösung von reinem salpetersaurem Kali, 100 Grm. im Liter enthaltend.

6. Eine Lösung von reinem salpetersaurem Natron, 100 Grm. im Liter enthaltend.

7. Eine Lösung von reinem Chlorbaryum, 100 Grm. wasserfreies Salz im Liter enthaltend.

*) Dingl. polyt. Journ. 168. 43. — Diese Zeitschr. 2. 390.

8. Eine Lösung von salpetersaurem Baryt, 80 Grm. im Liter enthaltend.

Versuchsreihe I.

Einfluss von Chlornatrium, von salpetersaurem Kali und von chlorsaurem Kali bei gleichem Zusatz von Wasser, gleichem und zwar geringem Zusatz von Salzsäure und gleichem und zwar geringem Ueberschuss von Chlorbaryum.

1. Zur Festsetzung des Gehaltes der Lösung von schwefelsaurem Kali an Schwefelsäure wurden 50 CC. mit 350 CC. Wasser und 5 CC. der verdünnten Salzsäure versetzt, nach dem Erhitzen auf 100° mit 14 CC. Chlorbaryumlösung gefällt und der mit siedendem Wasser bestens ausgewaschene Niederschlag wie üblich geglüht und gewogen. — Um den angewandten Ueberschuss der Chlorbaryumlösung klar zu stellen, sei erwähnt, dass der Berechnung nach 10,2 CC. derselben zur Ausfällung der Schwefelsäure genügten.

Erhalten	BaO,SO_3	:	1,1522
Entsprechend	SO_3	:	0,3956.

2. Die in 1 angegebenen Verhältnisse wurden in der Art abgeändert, dass statt 350 CC. Wasser genommen wurden 250 CC. Wasser und 100 CC. Chlornatriumlösung.

Erhalten	BaO,SO_3	:	1,1468
Entsprechend	SO_3	:	0,3938.

3. Verhältnisse wie in 2, aber statt 100 CC. Chlornatriumlösung 100 CC. Lösung von salpetersaurem Kali zugesetzt.

Erhalten Niederschlag	1,1900
Menge des BaO,SO_3 darin nach 1	1,1522
Summe der Verunreinigungen im Niederschlage . .	0,0378

Von dem sonach sehr unreinen Niederschlage gab eine kleine Probe — spectralanalytisch geprüft — ein sehr deutliches Kaliumspectrum. Den wieder gewonnenen Rest versuchte man zunächst durch Digestion mit verdünnter Salzsäure zu reinigen. Nach dieser Operation wog der Niederschlag, vom Theil auf's Ganze berechnet 1,1769

darin BaO,SO_3 nach 1	1,1522
Verunreinigungen	0,0247

Der so nur um etwas reiner gewordene Niederschlag wurde nun mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht,

das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die darin enthaltene Schwefelsäure wieder mit 14 CC. Chorbaryumlösung gefällt.

Erhalten, vom Theil auf's Ganze berechnet, BaO,SO_3 . 1,1398.

Da diese Menge geringer war als die in 1 erhaltene, so wurde das beim Digeriren mit Salzsäure erhaltene Filtrat sammt dem von der letzten Fällung herrührenden in einer Platinschale bis auf einen kleinen Rest verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedene geringe Menge schwefelsauren Baryts abfiltrirt, geglüht und gewogen. Sie betrug 0,0067

Summa . . 1,1465

entsprechend SO_3 . . . . 0,39366.

4. Die in 2 gewählten Verhältnisse blieben, die 100 CC. Chlornatriumlösung wurden aber durch 100 CC. Lösung von chlorsaurem Kali ersetzt.

Erhalten Niederschlag 1,1808

darin BaO,SO_3 nach 1 1,1522

Verunreinigungen . . . . 0,0286.

Der somit auch ganz unreine Niederschlag wurde durch Digestion mit verdünnter Salzsäure gereinigt und dann wieder gewogen.

Erhalten BaO,SO_3 : 1,1438

Entsprechend SO_3 : 0,3927.

Die salzsaure Lösung lieferte, in einer Platinschale verdampft, einen der Hauptsache nach aus Chlorkalium bestehenden Rückstand. Die darin enthaltene kleine Menge schwefelsauren Baryts wurde nicht bestimmt.

Rechnet man sie gleich der in 3 gefundenen zu 0,0067 Grm., so würde die Gesammtmenge des BaO,SO_3 betragen: 1,1505.

Versuchsreihe II.

Einfluss von Chlornatrium und von salpetersaurem Kali bei gleichem Zusatz von Wasser, gleichem und zwar ziemlich grossem Zusatz von Salzsäure und gleichem und zwar geringem Ueberschuss von Chlorbaryum.

1. 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kali's, 50 CC. der Salzsäure, 100 CC. der Chlornatriumlösung, 200 CC. Wasser und 14 CC. Chlorbaryumlösung.

Erhalten BaO,SO_3	1,1423
Nach dem Abdampfen des Filtrats in Platin bis fast zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Wasser wurden weiter erhalten BaO, SO_3	0,0054
Summa . .	1,1477
Entsprechend SO_3	0,3941.

2. Verhältnisse wie in II. 1. Die 100 CC. Chlornatriumlösung wurden ersetzt durch 100 CC. der Lösung des salpetersauren Kalis.

Erhalten : Niederschlag	1,1979
darin BaO, SO_3 nach I. 1	1,1522
Verunreinigungen	0,0457.
Nach dem Reinigen durch Digestion mit verdünnter Salzsäure wog der Niederschlag	1,1854
darin BaO, SO_3	1,1522
Verunreinigungen	0,0332.
Nach dem Aufschliessen mit kohlensaurem Natron wurde erhalten aus der Wasserlösung der Schmelze BaO, SO_3	1,1405
durch Abdampfen der Filtrate weiter	0,0083
Summa . .	1,1488
Entsprechend SO_3	0,3944.

Versuchsreihe III.

Einfluss salpetersauren Kalis bei Gegenwart von viel überschüssigem Chlorbaryum und bei Anwesenheit verschiedener Salzsäuremengen. Zu derselben diente eine neue Lösung von schwefelsaurem Kali.

1. 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis wurden zur Ermittelung ihres Gehaltes mit 5 CC. der Salzsäure, 350 CC. Wasser und einem geringen Ueberschuss der Chlorbaryumlösung versetzt. Aus der von dem BaO, SO_3 abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Abdampfen in Platin und Behandeln des Rückstandes mit Wasser noch eine sehr geringe Spur BaO, SO_3 abgeschieden und diese sammt der Hauptmenge gewogen:

Erhalten :	0,7834
Entsprechend SO_3	0,2690

2. Angewandt 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis, 5 CC. der Salzsäure, 100 CC. der Lösung des salpetersauren Kalis, 250 CC.

Wasser und 35 CC. Chlorbaryumlösung, d. h. fünfmal so viel als zur Ausfällung erforderlich war.

Erhalten Niederschlag	0,8108
darin BaO, SO_3 nach III. 1.	0,7834
Verunreinigungen	0,0274.

Gewicht des Niederschlages nach sehr kräftigem Reinigen mit verdünnter Salzsäure 0,7927

Verunreinigungen darin	0,0093
Erhalten BaO, SO_3 aus der Wasserlösung der mit kohlensaurem Natron dargestellten Schmelze . .	0,7636
Gewicht des BaO, SO_3, der in sämmtliche Filtrate übergegangen war	0,0200
Summa . .	0,7836
Entsprechend SO_3	0,26905.

3. Verhältnisse wie bei III. 2., nur statt 5 CC. der Salzsäure 50 CC. und folgeweise statt 250 CC. Wasser 200 CC. Wasser.

Erhalten Niederschlag	0,8175
darin BaO, SO_3	0,7834
Verunreinigungen	0,0341.

Nach dem Aufschliessen aus der Wasserlösung der Schmelze erhalten, einschliesslich der geringen in die Filtrate übergegangenen Mengen 0,7790

Entsprechend SO_3 . . . . 0,2675.

Versuchsreihe IV.

Einfluss von salpetersaurem Natron auf die Beschaffenheit des schwefelsauren Baryts. Die Lösung des schwefelsauren Kali's enthielt in 50 CC. 0,2733 SO_3, vergl. IV, 1.

1. 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kali's mit 5 CC. der Salzsäure und 350 CC. Wasser versetzt und mit Chlorbaryum in geringem Ueberschuss gefällt, lieferten:

	BaO,SO_3	0,7960
entspr.	SO_3	0,2733.

2. 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis, 5 CC. Salzsäure, 100 CC. der Lösung von salpetersaurem Natron, 231 CC. Wasser und 14 CC. (also ein mässiger Ueberschuss) der Chlorbaryumlösung.

Erhalten Niederschlag	0,8380
darin BaO,SO_3 nach 1)	0,7960
Verunreinigungen	0,0420.

3. Verhältnisse wie in 2, aber statt 5 CC. Salzsäure 50 CC. und entsprechend weniger Wasser.

Erhalten Niederschlag 0,8268
darin Verunreinigungen 0,0308.

4. Verhältnisse wie in 2, aber statt 14 CC. Chlorbaryumlösung 34 CC. (somit grosser Ueberschuss).

Erhalten Niederschlag 0,8504
darin Verunreinigungen 0,0544.

5. Verhältnisse wie in 4, aber statt 5 CC. Salzsäure 50 CC. derselben.

Erhalten Niederschlag 0,8380
darin Verunreinigungen 0,0420.

Die so verunreinigten Niederschläge verhielten sich gegen verdünnte Salzsäure ebenso wie die in Folge der Anwesenheit von salpetersaurem Kali verunreinigten, d. h. sie gaben nach dem Glühen an verdünnte Salzsäure nur einen geringen Theil der Verunreinigungen ab, liessen sich aber durch Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien reinigen.

Versuchsreihe V.

Einfluss von salpetersaurem Baryt. Reinigung des Niederschlages mit schwacher Salzsäure.

1. 50 CC. Lösung von schwefelsaurem Kali, 2 CC. Salzsäure 200 CC. Wasser und 16 CC. Chlorbaryum lieferten BaO,SO_3 0,8336
2. 50 CC. lieferten unter gleichen Verhältnissen . . 0,8339

Mittel . . 0,83375
entsprechend SO_3 . . . . 0,28626.

3. 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kali's, 5 CC. Salzsäure 18 CC. der Lösung des salpetersauren Baryts und 327 CC. Wasser.

Erhalten Niederschlag 0,8591
darin BaO,SO_3 0,8337

Verunreinigungen . . . . 0,0254.

Nach Digestion mit Salzsäure von 4 Proc. Chlorwasserstoff in der Hitze wog der Niederschlag 0,8333

Als aber die erhaltene salzsaure Lösung in Platin fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt wurde, blieben ungelöst 0,0071

Sa. . 0,8404
entsprechend SO_3 . . . . 0,2885.

4. 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kali's, 50 CC. Salzsäure, 36 CC. salpetersaurer Baryt, 264 CC. Wasser.

Erhalten Niederschlag . . 0,8649
darin Verunreinigungen . . 0,0312.

Nach dem Digeriren mit Salzsäure von 4 Proc. wog der Niederschlag 0,8391
In die salzsaure Lösung war übergegangen 0,0048

0,8439

entsprechend SO_3 . . . . 0,2897.

Versuchsreihe VI.

Einfluss von salpetersaurem Baryt. Reinigung des Niederschlags mit stärkerer Salzsäure.

Die Lösung des schwefelsauren Kali's war die in IV. angewandte, enthaltend in 50 CC. 0,2733 SO_3.

1. 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis, 5 CC. Salzsäure, 18 CC. der Lösung von salpetersaurem Baryt und 327 CC. Wasser.

Erhalten Niederschlag 0,8059
darin BaO,SO_3 0,7960

Verunreinigungen . . . . 0,0099.

Nach dem Digeriren mit Salzsäure von 20 Proc. bei 100° C. wog der Niederschlag 0,7655
Aus der salzsauren Lösung wurde erhalten 0,0332

Sa. . . 0,7987

entsprechend SO_3 . . . . 0,2742.

2) 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis, 50 CC. Salzsäure, 36 CC. der Lösung des salpetersauren Baryts, 264 CC. Wasser.

Anfänglicher Niederschlag 0,8098
Verunreinigungen darin 0,0138
Niederschlag nach der Behandlung mit Salzsäure von 20 Proc. 0,7772
In die salzsaure Lösung übergegangen 0,0269

0,8041

Entsprechend SO_3 . . . . 0,2760.

Versuchsreihe VII.

Versuchte Reinigung verunreinigten schwefelsauren Baryts durch essigsaures Kupferoxyd nach Stolba.

Die Lösung des schwefelsauren Kali's war die in III. angewandte.

50 CC. enthielten somit 0,2690 SO_3, entsprechend BaO,SO_3 0,7834. — Die Lösung des essigsauren Kupferoxyds wurde genau nach Stolba's Angabe in der Art bereitet, dass krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd in auf etwa 60—70° C. erwärmtem Wasser aufgelöst, eine ganz geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt und diese wieder mit Chlorbaryum ausgefällt wurde, so zwar, dass in der Lösung etwas überschüssiges Chlorbaryum blieb. Die Lösung setzte nach dem Erkalten Krystalle von essigsaurem Kupferoxyd ab. Die davon abfiltrirte dunkelblaue Mutterlauge diente zu den folgenden Versuchen.

1. 50 CC. der Lösung des schwefelsauren Kali's, 5 CC. Salzsäure, 100 CC. salpetersaures Kali, 250 CC. Wasser wurden heiss mit 34 CC. (also einem grossen Ueberschuss) von Chlorbaryumlösung gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Absitzen durch mit Filtration verbundene Decantation ausgewaschen, dann mit 50 CC. der Lösung des essigsauren Kupferoxyds unter Zusatz von etwas Essigsäure nahe der Siedhitze 15 Minuten lang digerirt, abfiltrirt, ausgewaschen, das Filter mit ein wenig Salzsäure betröpfelt und vollends ausgewaschen.

Erhalten Niederschlag	0,8276
Darin BaO,SO_3	0,7834
Verunreinigungen	0,0442.

Nach dem Glühen wurde der Niederschlag nochmals mit 50 CC. der Lösung des essigsauren Kupferoxyds heiss digerirt und wieder ausgewaschen.

Erhalten	0,8093
Darin Unreinigkeiten	0,0259.

2. Verhältnisse wie in 1, nur statt 5 CC. Salzsäure deren 50 CC.

Erhalten Niederschlag	0,8300
Somit Verunreinigungen	0,0466.

3. Verhältnisse wie in 1, nur statt 50 CC. Grünspanlösung davon 200 CC. — Digestionszeit mit letzterer eine ganze Stunde.

Erhalten Niederschlag	0,8125
Somit Verunreinigungen	0,0291.

Da diese Resultate von denen Stolba's ganz abwichen und eine genügende Wirkung der Grünspanlösung nicht erkennen liessen, wurden zu anderer Zeit die Versuche wiederholt.

Die Lösung des schwefelsauren Kalis enthielt 0,2686 SO_3, entsprechend 0,7824 $Ba\,O,SO_3$.

4. Verhältnisse wie in VI. 1.

Erhalten Niederschlag 0,8281
Darin BaO,SO_3, ... 0,7824
Somit Verunreinigungen . . . . 0,0457.

5) Verhältnisse wie in 4. nur statt 5 CC. Salzsäure 50 CC. und statt 50 CC. Grünspanlösung 100 CC.

Erhalten Niederschlag 0,8249
Somit Verunreinigungen 0,0425.

Diese Wiederholung der Versuche bestätigte somit den aus den ersten gezogenen Schluss.

Versuchsreihe VIII.

Empfindlichkeit der Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung, unter Berücksichtigung der in den beschriebenen Versuchen angewandten Körper und eingehaltenen Verhältnisse.

Nachstehende Tabelle zeigt, welche Mischungen angewendet, in welcher Art die Versuche angestellt und welche Resultate erhalten wurden. Die Zahlen drücken Kubikcentimeter aus. Die Lösung des schwefelsauren Kali's war so verdünnt, dass 2 CC. die zur Bildung von 0,001 Grm. schwefelsaurem Baryt erforderliche Menge Schwefelsäure enthielten. Die erste Portion schwefelsaures Kali wurde erst zugesetzt, nachdem man sich 12 Stunden nach Herstellung der Mischungen überzeugt hatte, dass alle vollkommen klar geblieben waren. Nach jedem Zusatz von schwefelsaurem Kali erhitzte man die Mischungen fast auf 100⁰ und liess sie dann vollkommen abkühlen.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Wasser	385	285	285	285	285	285	285	340	290
Salzsäure	5	5	5	5	5	5	5	50	100
Lösung von BaCl . .	10	10	10	10	10	10	10	10	10
„ „ NaCl . .		100							
„ „ KO, NO_5 .			100						
„ „ KO, ClO_5				100					
„ „ NaO, NO_5					100				
„ „ BaO, NO_5						100			
„ „ NH_4O, NO_5							100		
„ „ KO, SO_3 .	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Nach 24 Stunden war in	Spur N.*)	Spur N.	kein N.	Spur N.	kein N.	Spur N.	kein N.	kein N.	kein N.
Wiederum Lösung von KO, SO_3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Nach 7 Stunden war in	N.	N.	kein N.	N.	Spur N.	N.	kein N.	kein N.	kein N.
Wiederum Lösung von KO, SO_3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Nach 42 Stunden war in	N.	N.	gering. N.	N.	ger. N.	N.	gering. N.	kein N.	kein N.

*) N. bedeutet Niederschlag.

Zu h mussten im Ganzen 28 CC. zu i 54 CC. der Lösung des schwefelsauren Kali's gesetzt werden, um einen sichtbaren Niederschlag hervorzurufen.

Von den Flüssigkeiten a, b, d, f waren daher mehr als 400000 Theile, von e über 200000 Th., von c und g zwischen 133000 und 200000 Th., von h etwa 30000 und von i etwa 17000 Theile erforderlich, um 1 Th. schwefelsauren Baryt zu lösen.

Schlüsse aus sämmtlichen Versuchen.

1. Schwefelsaurer Baryt erfordert nicht, wie dies nach älteren Angaben (vergl. L. Gmelin's Handb. 4. Aufl. S. 152) der Fall sein soll, zur Lösung 43000 Theile Wasser, sondern mehr als 400000 Theile, (VIII. a), selbst bei Anwesenheit von etwas Salzsäure, welche doch die Löslichkeit noch erhöht.

2. Chlornatrium, chlorsaures Kali und salpetersaurer Baryt erhöhen die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts nicht merklich, die salpetersauren Alkalien dagegen erhöhen sie merklich (VIII. b—g).

3. Chlorwasserstoffsäure erhöht die Löslichkeit sehr erheblich (VIII. h und i). Will man daher aus durch Salzsäure stark sauren Lösungen Schwefelsäure irgend vollständig ausfällen, so muss man die Salzsäure durch Abdampfen wenigstens der Hauptmenge nach verjagen, oder die Säure durch reines kohlensaures Natron fast abstumpfen.

4. Chlornatrium, wenn es der Lösung eines schwefelsauren Salzes beigemischt ist, gibt bei Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum zur Verunreinigung des schwefelsauren Baryts keine Veranlassung, weder bei Anwesenheit von wenig, noch bei Anwesenheit von viel freier Salzsäure (I. 2 und II. 1).

5. Anwesenheit von chlorsaurem Kali gibt Veranlassung zu starker Verunreinigung des schwefelsauren Baryts. Der so erhaltene Niederschlag kann aber nach dem Glühen vollständig gereinigt werden, wenn man ihn mit verdünnter Salzsäure heiss digerirt. Da aber durch die Salzsäure etwas schwefelsaurer Baryt gelöst wird, so muss man die Salzsäure nach geschehener Einwirkung durch Verdampfen fast vollständig entfernen, den Niederschlag mit Wasser auswaschen und dann wägen (I. 4).

6. Anwesenheit von salpetersaurem Kali oder von salpetersaurem Natron gibt Veranlassung zu starker Verunreinigung des schwefelsauren Baryts, mag Salzsäure in kleinerer oder grösserer Menge vorhanden sein und Chlorbaryum in kleinerem oder grösserem Ueberschusse zugesetzt

werden. Der so verunreinigte Niederschlag gibt, wenn er nach dem Glühen mit verdünnter Salzsäure behandelt wird, an diese einen Theil, aber nur etwa ein Drittel, der Verunreinigungen ab, der Rest derselben lässt sich auf diese Weise nicht entfernen. Durch Aufschliessen des geglühten Rückstandes mit kohlensaurem Natron dagegen und Bestimmung der Schwefelsäure in dem Wasserauszug der Schmelze lässt sich der Zweck vollkommen erreichen (I. 3, II. 2, III. und IV. 2—5). Soll daher eine genaue Schwefelsäurebestimmung in einer salpetersaures Kali oder salpetersaures Natron in erheblicher Menge enthaltenden Flüssigkeit ausgeführt werden, so muss man, wenn man das umständliche nochmalige Aufschliessen des Niederschlages vermeiden will, die Flüssigkeit durch wiederholtes Abdampfen mit reiner Salzsäure zunächst von Salpetersäure befreien und zuletzt durch Abdampfen auch die freie Salzsäure fast vollständig entfernen, bevor man mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum fällt.

7. Bei Anwesenheit von salpetersaurem Baryt fällt der schwefelsaure Baryt sehr verunreinigt nieder. Der so erhaltene lässt sich nicht durch Auswaschen, wohl aber nach dem Glühen durch Digestion mit Salzsäure, und zwar schwächerer wie stärkerer, reinigen. Da aber bei dieser Behandlung auch nicht unerhebliche Mengen schwefelsauren Baryt's gelöst werden, so müssen die sauren Filtrate fast zur Trockne gebracht und nach Zusatz von Wasser der in Lösung gewesene schwefelsaure Baryt bestimmt und in Rechnung gebracht werden (V und VI).

8. Die Reinigung eines durch salpetersaure Alkalien verunreinigten schwefelsauren Baryt's durch essigsaures Kupferoxyd nach Stolba gelingt keineswegs (VII).

Zur Analyse von Körpern, welche beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor entwickeln.

Von

R. Fresenius.

Wenn man Manganhyperoxyd, chromsaures Kali etc. zum Behufe ihrer Analyse mit Salzsäure kocht, um das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung zu leiten und das ausgeschiedene Jod zu bestimmen, so veranlasst das Zurücksteigen der vorgeschlagenen Flüssigkeit in das zuletzt

nur noch Chlorwasserstoffgas und Wasserdampf enthaltende Kochkölbchen nicht selten ein Misslingen der Operation, selbst dann, wenn man — wie diess Bunsen empfohlen hat — an dem Ende des Entwickelungsrohres ein Kautschukventil anbringt oder dem Zurücksteigen durch die Art der Vorlage vorzubeugen sucht, vergl. meine Anl. z. quant. An. 5. Aufl. S. 317 u. 386.

Diesen Uebelstand beseitigt man überaus einfach und leicht, wenn man in das Kochkölbchen zugleich mit der Substanz ein Stückchen oder einige Stückchen reinen Magnesit's bringt. Dieselben lösen sich beim Erhitzen mit Salzsäure so langsam, dass die Kohlensäureentwickelung noch lange fortdauert, wenn das Hyperoxyd oder dergl. längst zersetzt und alles Chlor ausgetrieben ist. Ich lasse daher schon seit einiger Zeit bei allen derartigen Zersetzungen etwas Magnesit zusetzen und auch die Herren Sherer und Rumpf haben bei ihrer Arbeit über die Analyse des Braunsteins davon nützlichen Gebrauch gemacht.

Ueber die Darstellung „reiner Salzsäure" nach der Methode von P. W. Hofmann.

Von

R. Fresenius.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1868, S. 272 hat A. Oppenheim ein Verfahren von P. W. Hofmann mitgetheilt zur Darstellung einer von Schwefelsäure, Chlor und Eisen freien Salzsäure. Es besteht bekanntlich darin, dass man zu roher Salzsäure concentrirte Schwefelsäure fliessen lässt und das bei der eintretenden geringen Erwärmung entweichende Chlorwasserstoffgas in Wasser leitet. Später hat Joh. Lehmann in Rendsburg*) die Verhältnisse mitgetheilt, welche sich ihm bei Darstellung solcher Säure als die geeignetsten bewährt haben und seiner Notiz die bedenklichen Worte hinzugefügt: »Diese Methode ist so einfach, rasch und billig, dass sie ganz besonders für pharmaceutische Laboratorien anzuempfehlen ist.«

*) Pharm. Centralhalle 1869., 10., S. 177.

Für pharmaceutische und ebenso für analytisch-chemische Zwecke bedarf man aber vor Allem auch einer arsenfreien Salzsäure und da eine solche nach dem Verfahren von P. W. Hofmann aus den empfohlenen Materialien (roher Salzsäure und gewöhnlicher englischer Schwefelsäure, welche, seit die Schwefelsäurefabriken die schweflige Säure fast ohne Ausnahme durch Rösten von Schwefelkies bereiten, fast immer arsenhaltig sind) nicht dargestellt werden kann, so ist auch die genannte Methode zur Darstellung reiner Salzsäure für pharmaceutische und analytisch-chemische Zwecke durchaus zu verwerfen.

Wie begründet diese meine Behauptung, ergibt sich aus dem Folgenden leicht.

Die zu meinen Versuchen angewandte rohe Salzsäure von 1,182 spec. Gew. wurde zunächst auf ihren Gehalt an Arsen untersucht. 199,4 Grm. lieferten 0,098 Grm. $As S_3$, entsprechend 0,05975 Grm. Arsen. 100 Grm. Salzsäure enthielten somit 0,0299 Grm. Arsen.

3 Pfund dieser Salzsäure wurden in eine tubulirte Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse und Gasableitungsrohr gebracht und durch einen in den Tubulus eingesetzten, mit Halm versehenen Glastrichter nach und nach die erforderlichen 6 Pfund gewöhnlicher englischer Schwefelsäure zugesetzt. Als Vorlage diente zunächst eine 280 Grm. Wasser enthaltende Kochflasche. Nachdem ein Viertel der Schwefelsäure eingeflossen war, vertauschte man die erste Vorlage mit einer zweiten u. s. w., so dass das durch jedes Viertel Schwefelsäure entwickelte Chlorwasserstoffgas in einer besonderen, gleich viel Wasser enthaltenden Vorlage aufgefangen wurde.

Die Mischung erwärmte sich nur wenig, die Entwickelung des Gases war eine ganz gleichmässige. Nachdem ohne Erwärmen nur noch wenig Gas entwich, erhitzte man gelinde und setzte diess fort bis die Entwickelung von Chlorwasserstoffgas aufhörte. Das beim Erhitzen entweichende Gas wurde anfangs in die Wasser enthaltende Vorlage 5, dann in die gleichfalls Wasser enthaltende Vorlage 6 geleitet.

Nunmehr schritt man zur Untersuchung des Inhaltes der 6 Vorlagen. Da sämmtliche Flüssigkeiten Chlor enthielten (wie diess — da die englische Schwefelsäure von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nicht frei zu sein pflegt — natürlich war), so wurde zur Beurtheilung des relativen Gehaltes an freiem Chlor zu gleichen Mengen der Säure Indigocarminlösung gesetzt bis zur Bläuung.

Die Untersuchung auf Arsen führte man aus, indem man bei 70° C. in die verdünnte Säure Schwefelwasserstoff leitete.

Es zeigte sich dabei, dass der Inhalt aller Vorlagen stark arsenhaltig war, am reichsten an Arsen war der Inhalt der Vorlagen 5 und 6. —

Der Chlorgehalt war in 1 und 6 am geringsten, in 2 am höchsten.

Das P. W. Hofmann'sche Verfahren liefert somit aus arsenhaltigen rohen Säuren in allen Entwickelungsperioden eine arsenhaltige Salzsäure und in dem Falle auch eine freies Chlor enthaltende, wenn die Schwefelsäure Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs enthält.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Für die Berechnung der Resultate indirecter Analysen hat E. Fleischer*) eine allgemeine Regel aufgestellt, welche sich auf die Fälle bezieht, bei denen zur Analyse eines Gemisches zweier Salze mit verschiedenen Basen und übereinstimmender Säure oder mit verschiedenen Säuren und übereinstimmender Basis, experimentell nur der Gesammtbetrag des übereinstimmenden Bestandtheils ausgemittelt worden ist. Der Verf. gibt die Regel ohne deren Begründung und in den Lehrbüchern der Chemie wird dieselbe meistens nur für specielle Fälle erörtert, weshalb es nicht unzweckmässig erscheinen wird, sie bei dieser Gelegenheit in allgemeinster Form abzuleiten. Es seien $x + m$ und $y + p$ die beiden Verbindungen (Haloidsalze oder Sauerstoffsalze), x und y die beiden Bestandtheile, deren Grösse berechnet werden soll, m und p die übereinstimmenden Bestandtheile, deren Gesammtbetrag $= b$ bekannt ist. Ausserdem muss man das Gesammtgewicht a der beiden Verbin-

*) Chem. News Bd. 19, p. 265.

dungen kennen. Es seien nun noch K das Atomgewicht von x, N das von y, und C das von m und p, so hat man:

1) $x + m + y + p = a$

2) $m + p = b,$

also

3) $x + y = a - b$

4) $\frac{m}{x} = \frac{C}{K}$

5) $\frac{p}{y} = \frac{C}{N}.$

Dann ergibt sich aus 2, 4 und 5

$$x \frac{C}{K} + y \frac{C}{N} = b.$$

6) $x C N + y C K = bKN,$

ferner aus 3

7) $y = a - b - x$

und wenn dieser Werth für y in 6 eingesetzt wird

$$xCN + a\,CK - b\,CK - x\,CK = b\,KN$$

$$xC\,(N - K) = K\,b\,(N + C) - a\,CK.$$

8) $x = \frac{K}{C} \cdot \frac{b\,(N + C) - a\,C}{N - K},$

worauf sich die Grösse von y aus 7 ergibt. Die Gestalt der Gl. 8 scheint mir etwas übersichtlicher zu sein als diejenige, in welcher sie schon früher von Poggendorff*) aufgestellt worden ist.

Man sieht z. B. zunächst aus der Gleichung, dass $x = 0$ sein muss, wenn $b\,(N + C) - a\,C = 0$, d. h. wenn

$$b\,(N + C) = a\,C.$$

$$\frac{b}{a} = \frac{C}{N + C}.$$

Fände man z. B. bei der Analyse eines Körpers, den man für ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium hält, dass sich das experimentell ausgemittelte Chlor zum Gesammtgewicht der Substanz wie 35,5 : 58,5 verhielte, so könnte eben kein Chlorkalium vorhanden sein.

Ist $N < K$, so darf niemals

$$b(N + C) > aC,$$

d. h. $\frac{b}{a} > \frac{C}{N + C}$

*) Handwörterbuch. 2te Aufl. Bd. 1. p. 833 u. f.

werden, weil x sonst einen negativen Werth erhalten würde, und es ist leicht ersichtlich, dass dies unmöglich ist; — jeder Zusatz von Chlorkalium zum Chlornatrium z. B. bewirkt, dass das Verhältniss des Chlors zum Gesammtgewicht kleiner wird als 35,5 : 58,5.

Im Falle $N = K$ (wie z. B. bei Kobalt und Nickel), ist eine indirecte Analyse nicht möglich, weil der Divisor $N - K = o$ werden würde.

Der procentische Gehalt von a an x ergibt sich zu

$$\frac{100\,K}{a\,C} \cdot \frac{b\,(N + C) - aC}{N - K} = \frac{100\,K}{C\,(N - K)} \cdot \frac{b\,(N + C) - a\,C}{a}$$

Der constante Factor $\frac{100\ K}{C\,(N - K)}$ hat meistens eine verhältnissmässig beträchtliche Grösse (ist z. B. für die indirecte Bestimmung des Kaliums in einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium = 6,84), woraus recht ersichtlich ist, dass Fehler in der Bestimmung von a u. b einen sehr bedeutenden Einfluss auf das Resultat haben müssen, und zwar desto mehr, je kleiner $N - K$ ist, d. h. je weniger die Atomgewichte der zu berechnenden Substanzen von einander abweichen.

Asbestfilter für die Filtration kleinerer Mengen von Säuren, alkalischer Laugen etc. stellt man nach A. Gruner*) in folgender Weise her. Man schneidet aus feinem Messingdrahtgewebe ein Kreissegment von solcher Grösse aus, dass die innere Fläche eines Glastrichters damit genau und vollständig bedeckt werden kann und näht dessen sich berührende Seitenwände mittels Drahts oder Fadens so zusammen, dass es die Form eines Filters erhält. Es wird sodann eine Portion kurzer und mit etwas längeren Fasern versetzter Asbest in einem Mörser zu einem dünnen Brei behutsam angerührt und letzterer in den Glastrichter gegossen, nachdem zuvor einige längere Asbestfasern in die Verengerung desselben gebracht und die Mündung mit einem Korkstopfen oder mit dem Finger verschlossen worden ist. Hierauf wird das filterförmige Drahtnetz in den Asbestbrei fest eingedrückt; der Asbest legt sich, ein trichterförmiges Filter bildend, um das Drahtgewebe an, während das Wasser auf der inneren Seite sich sammelt und abgegossen wird. Beim behutsamen Abheben des Drahtfilters bleibt das Asbestfilter am Glastrichter haften, und nun kann man dasselbe darin austrocknen und ohne Weiteres zur Filtration verwenden, oder man kann es, bevor es ganz trocken ge-

*) Schweizer. Zeitschr. f. Pharm. durch polyt. Notizbl. Bd. 24. p. 237.

worden, aus dem Glastrichter abheben; in dieser Weise ist es möglich, sich einen Vorrath von Asbestfiltern herzustellen, die aber wegen ihrer Leichtbrüchigkeit eine behutsame Aufbewahrung erfordern.

Ueber das Baumé'sche Aräometer. Baudin*) hat die Grundlage der Scala des Baumé'schen Aräometers für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser, das specifische Gewicht einer Lösung von 15 Gewichtstheilen Chlornatrium in 85 Gewichtstheilen Wasser bei 15°, einer neuen Bestimmung unterzogen und dasselbe zu 1,111 **) gefunden, wonach er dann folgende Tabelle über die Grade des Aräometers und die entsprechenden specifischen Gewichte von Flüssigkeiten aufgestellt hat.

Grad		specifisches Gewicht
0	Grad entspricht einem specifischen Gewicht von	1,0000
5	« « « « « «	1,0344
10	« « « « « «	1,0713
15	« « « « « «	1,1110
20	« « « « « «	1,1538
25	« « « « « «	1,2000
30	« « « « « «	1,2499
35	« « « « « «	1,3042
40	« « « « « «	1,3635
45	« « « « « «	1,4284
50	« « « « « «	1,5000
55	« « « « « «	1,5789
60	« « « « « «	1,6666
65	« « « « « «	1,7646
70	« « « « « «	1,8750

Wir bemerken übrigens hierzu, dass G. Th. Gerlach***) schon vor mehreren Jahren in einer ausführlichen Arbeit über mehrere Aräometerscalen — eine Arbeit, welche von Baudin nicht erwähnt worden ist †), — das spec. Gew. der fünfzehnprocentigen Kochsalzlösung bei 15° zu 1,11146 angegeben, dagegen aber gleichzeitig darauf aufmerksam gemacht hat, dass das nach dieser Lösung angefertigte Baumé'sche Aräometer heutzutage nur noch ein geschichtliches Interesse hat, da auch für Flüs-

*) Compt. rend. Bd. 68. p. 932.

**) Francoeur hatte 1,109, Soubeiran 1,116, Terlach 1,114 und Coulier 1,110725 gefunden.

***) Diese Zeitschr. Bd. 4. p. 1.

†) Oder sollte der Namen durch einen Druckfehler in Terlach verwandelt worden sein?

sigkeiten, welche schwerer als Wasser sind, jetzt der Zwischenraum an der Scala zwischen dem specifischen Volum des Wassers und dem der zehnprocentigen Kochsalzlösung in zehn gleiche Theile getheilt wird. Gerlach hebt auch ausdrücklich hervor, dass nur unter dieser Voraussetzung der Grad 66 B. dem specifischen Gewicht der käuflichen Schwefelsäure entspricht und dass die Mechaniker die Schwefelsäure von bestimmtem specifischem Gewicht (1,817 bei 14^0 R.) zur Feststellung des Grades 66 benutzen und die übrige Scala danach eintheilen.

Ueber die bei maassanalytischen Versuchen gebräuchlichen Normallösungen. E. Fleischer*) hat den bei alkalimetrischen Untersuchungen gebräuchlichen sauren und alkalischen Lösungen eine eingehendere Besprechung gewidmet. Bezüglich der ersteren gibt er entschieden der Salzsäure vor allen anderen Säuren den Vorzug, weil sie wie mit den Alkalien so auch mit den alkalischen Erden lösliche Verbindungen bilde, dabei leichter rein erhalten werde und unveränderlicher sei als Salpetersäure, endlich auch, was ihren Titer angeht, leicht mit Silberlösung verificirt werden könne. Ueber die Flüchtigkeit der Salzsäure in ihren Lösungen führt der Verf. einen Versuch an, bei welchem er fünffach verdünnte Normalsäure zehn Minuten lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzte, ohne dass in die Dämpfe gehaltenes Lackmuspapier die geringste rothe Färbung zeigte, weshalb man, da bei alkalimetrischen Versuchen die Flüssigkeiten stets in höherem Grade verdünnt seien, einen Verlust von Säure bei etwa erforderlichen Digestionen nicht zu besorgen brauche. Die Normalsäure ändert bei monatelangem Aufbewahren ihren Gehalt kaum merklich. — Die gewöhnliche Sicherung der Normal- Kali- oder Natronlösung gegen atmosphärische Kohlensäure durch ein mit Glaubersalz und Kalk gefülltes Rohr verwirft der Verf. als nicht ausreichend. Er empfiehlt vielmehr überhaupt Ammonlösung von halber Normalstärke anzuwenden, welche er so wenig zur Absorption von Kohlensäure geneigt fand, dass sie in einer zur Hälfte damit angefüllten Glasflasche, welche durch einen Glasstopfen gut verschlossen war, aber häufig geöffnet wurde, während dreier Monate so wenig Kohlensäure angezogen hatte, dass sie mit essigsaurem Kalk selbst in der Hitze keine wahrnehmbare Trübung erzeugte, während sogleich ein beträchtlicher Niederschlag entstand, als zwei Blasen Kohlensäure eingeleitet wurden. Ihren Titer hatte die Flüssigkeit während der drei

*) Chem. News. Bd. 19. p. 303.

Monate ebenfalls so gut wie gar nicht geändert. Die Versuche mit der Ammonlösung müssen übrigens stets in der Kälte ausgeführt werden, weil die Ammonsalze, nach dem Verf., namentlich das schwefelsaure Salz, in der Hitze etwas saurer — etwa in der Art wie freie Kohlensäure — reagiren.

Chlorsaures Kali und Salpetersäure als Oxydationsmittel. F. H. Storer hat sich schon früher*) des Gemisches von Salpetersäure und chlorsaurem Kali zur Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure bedient, und empfiehlt dasselbe neuerdings**) für analytische Zwecke, namentlich zur Analyse von Schwefelmetallen, zur Bestimmung des Chroms und Arsens, sowie des Schwefels in organischen Verbindungen. Die erwähnte Mischung soll nicht nur rascher oxydiren als die von chlorsaurem Kali und Salzsäure, sondern sie soll auch allen anderen gewöhnlich zur Oxydation auf nassem Wege angewandten Mitteln in den meisten Fällen vorzuziehen sein. Mit Ausnahme der Antimon- und der Zinnverbindungen soll es wenige Fälle geben, in denen sie nicht anwendbar erscheine.

In der Regel verfährt der Verf. bei der Auflösung der zu analysirenden Substanzen in der Weise, dass er eine passende Menge (1 Grm. oder weniger bei der Analyse von Schwefelkies, 5 Grm. bei der von Kupferkies etc. s. u.) als feines Pulver mit einer kleinen Menge des chlorsauren Salzes in eine Porcellanschale bringt, ungef. 50 CC. reiner Salpetersäure von 39° B (1,3674 spec. Gew.) darauf giesst, und über die Schale einen Trichter umstülpt, welcher einen kleineren Durchmesser besitzt als die Schale, so dass sein Rand sicher auf der Wand der letzteren aufruht, aber noch über die Flüssigkeit zu stehen kommt. Der Stiel des Trichters ist rechtwinklig umgebogen. Die Erhitzung geschieht entweder im Wasserbad oder über einem Drahtnetz mit freier Flamme. Von Zeit zu Zeit werden bei gelüftetem Trichter Krystalle des chlorsauren Salzes eingetragen. Auf die Anwendung des Verfahrens in besonderen Fällen werden wir weiter unten im Bericht zurückzukommen Gelegenheit haben.

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Metallsalzlösungen hat J. Nicklès***) neue Beobachtungen veröffentlicht, aus denen wir

*) Proceed. of amer. acad. of arts and scienc. Bd. 4 p. 342. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. 80. p. 44.

**) American. Journ. of scienc. (II) Bd. 45. p. 190.

***) Journ. de pharm. et de chim. (IV) Bd. 9 p. 101.

namentlich die Thatsache mittheilen, dass der Phosphor in Lösungen — in Oel, in Alkohol oder in Schwefelkoklenstoff — auf Metallsalzlösungen häufig in anderer Weise einwirkt als im compacten Zustande. Die Phosphorlösungen fällen aus einer solchen von Kupfervitriol, sowohl wenn dieselbe neutral, als auch wenn sie mit überschüssigem Ammon versetzt ist, braunes Phosphorkupfer*). Phosphorhaltiger Alkohol ist ohne Einfluss auf essigsaures Kupferoxyd in wässeriger oder alkoholischer Lösung, allein die Zersetzung tritt ein, wenn man mit etwas Wasser und Schwefelkohlenstoff schüttelt. Aus Kupferchlorid fällt eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff Kupferchlorür, welches erst nach und nach schwarz wird, aus Quecksilberchloridlösung scheidet sie das Chlorür ab.

Eine Phosphorstange schwärzt sich in einer mit überschüssigem Kali versetzten Zinksalzlösung unter Entwickelung einiger Blasen von Phosphorwasserstoff, eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff erzeugt damit einen weissen, milchigen Niederschlag, der sich zwischen den beiden Flüssigkeiten ansammelt und beständig Gasblasen entwickelt. Ist die Phosphorlösung im Ueberschuss vorhanden, so wird das Zink vollständig ausgefällt. Der Niederschlag leuchtet im Dunkeln, wirft beim Erhitzen in der Luft Flämmchen aus und zersetzt sich mit Wasser. Reines Phosphorzink scheint er nicht zu sein, denn beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff gibt er Phosphor an denselben ab, doch verhinderte die leichte Zersetzbarkeit des Körpers seine Herstellung im reinen Zustande. In einem Strome von Kohlensäure gibt er im Wasserbade viel Phosphor ab und hinterlässt ein weisses, vor dem Löthrohr unschmelzbares Pulver, welches etwas Phosphor und ein Sulfocarbonat enthält und in der Rothglühhitze durch ausgeschiedene Kohle schwarz wird. Salzsäure löst den Körper rasch und unter Aufbrausen, Salpetersäure greift ihn energisch an, und chlorsaures Kali und Schwefelsäure erzeugen damit eine Feuererscheinung. — In ähnlicher Weise wirkt die Phosphorlösung auf eine alkalische Bleilösung, indem sie ein Gemenge von phosphorsaurem Salz und Phosphormetall fällt, während compacter Phosphor sich nur ganz allmählich darin schwärzt.

Der Verf. ist der Ansicht, dass man von den angegebenen Thatsachen in gerichtlich chemischen Fällen Anwendung würde machen kön-

*) Vgl. Werner Schmid diese Zeitschr. Bd. 8 p. 61.

nen, namentlich dann, wenn eine Substanz zur Untersuchung vorliege, welche in Alkohol aufbewahrt worden sei, weil alsdann weder das Verfahren von Mitscherlich, noch das von Dusart*) zum Ziele führe. Dasselbe finde statt, wenn die Substanz mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gewesen sei, ein Fall, der zwar bis jetzt in der Gerichtspraxis wohl noch nicht vorgekommen ist, doch leicht möglich sei, nachdem die Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, unter dem Namen Feu fénian weite Verbreitung gefunden habe. Es soll dann die phosphorhaltige Flüssigkeit mit einer Lösung von Kupfervitriol oder einer alkalischen Bleilösung behandelt und der gewaschene Niederschlag im Dusart'schen Apparat in der bekannten Weise behandelt werden.

Zur Wiederherstellung des salpetersauren Uranoxyds aus dem phosphorsauren Salz, welches letztere sich gelegentlich der maassanalytischen Bestimmungen der Phosphorsäure in den Laboratorien häufig nach und nach in grösseren Mengen ansammelt, empfiehlt W. Heintz**) die mit überschüssiger Salpetersäure dargestellte Lösung des nach dem Auswaschen und Trocknen gewogenen Salzes mit Zinn zu behandeln. Man wiegt halb so viel reines Zinn ab, als man von dem phosphorsauren Salz in Arbeit genommen hat, fügt davon $^9/_{10}$ zu jener Lösung hinzu und erhitzt bis alles Zinn in Oxyd verwandelt worden ist. Gibt eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit Ammon einen in Essigsäure nicht ganz löslichen Niederschlag, so fügt man noch etwas von dem restirenden Zinn hinzu, erhitzt von Neuem und fährt so fort, bis eine Probe der Flüssigkeit jener Anforderung genügt oder bis die ganze Zinnmenge verbraucht worden ist. Der erhaltene Niederschlag enthält alle Phosphorsäure und kein Uranoxyd oder doch nur sehr kleine Mengen des letzteren. In die verdünnte, filtrirte Lösung leitet man nach Verdampfung der überschüssigen Salpetersäure nur kurze Zeit Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein, worauf man reines salpetersaures Uranoxyd erhält. Die abgedampfte Lösung ist übrigens nach Zusatz von essigsaurem Natron und Essigsäure unmittelbar wieder zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure brauchbar.

*) Verf. citirt hier: Ladrey. Etude sur le phosphore, thèse présenté en 1868, à l'École de Pharmacie de Strasbourg — Vgl. übrigens Fresenius und Neubauer, diese Zeitschr. Bd. 1 p. 336.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 151. p. 216.

— Der Verf. gibt dieser Methode den Vorzug vor der von F. Mohr*) empfohlenen: Glühen des phosphorsauren Uranoxyds mit geglühtem Natronweinstein in einem mit Kreide ausgestrichenen Porcellan- oder Thontiegel, Extraction mit Wasser, Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure etc., weil letztere Methode umständlicher und kostspieliger und weil es zweifelhaft sei, ob dadurch ein reines, namentlich thonerdefreies Präparat erzielt werde.

Ueber Thalliumoxydul als ozonoskopische Substanz. Lamy**) hat die Resultate von Beobachtungen mitgetheilt, welche er über den Grad der Zuverlässigkeit der ozonoscopischen Papiere in ausgedehntem Maasstabe während eines ganzen Jahres an sehr verschiedenen Orten angestellt hat — in Paris, auf dem Lande, im Jura und in der Atmosphäre chemischer Fabriken. Dieselben bestehen im Wesentlichen darin, dass frisch bereitetes Thalliumoxydulpapier gegen Ozon im Allgemeinen empfindlicher sei als Jodkaliumstärkepapier, dass die Empfindlichkeit desselben von der Stärke der Lösungen, welche zu seiner Bereitung gedient haben und von dem Grade abhängig sei, in welchem das Oxydul Kohlensäure angezogen hat, dass dasselbe übrigens auch bei gänzlichem Ausschluss von Luft oder Ozon braun werden könne und die mehr oder weniger dunkele Färbung desselben nur dann ein sicheres Reagens auf Ozon abgebe, wenn das Papier die Guajactinctur blau färbe. Unter günstigen Bedingungen eigne sich das Thalliumoxydulpapier zur sichern und raschen Nachweisung des Ozons, jedoch dermalen nur zu qualitativen Untersuchungen und nicht zur Beurtheilung der Menge Ozon, welche in einer Atmosphäre enthalten ist.***)

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Untersuchung des Schwefels mit dem Spectroskop. G. Salet†) hat ausführliche Mittheilung gemacht über das schon früher von E. Mulder††) beobachtete sehr complicirte Spectrum, welches entsteht,

*) Chem. analyt. Titrirmethode, 2te Aufl. p. 391.

**) Bullet. mens. de la soc. chim. de Paris 1869. Mars. p. 210.

***) Vgl. übrigens auch diese Zeitschr. Bd. 8. p. 66.

†) Bullet mens. d. l. soc. chim. de Paris. Avril 1869. p. 302.

††) Journ. f. pract. Chem. Bd. 91. p. 111.

wenn Schwefel mit Wasserstoffgas verbrennt. Jedes dieser beiden Elemente liefert beim Verbrennen für sich ein continuirliches Spectrum, untersucht man aber die Flamme von Wasserstoff, in welche man Schwefeldämpfe geleitet hat, mit dem Spectroskop, so erhält man ein sehr schönes, durch zahllose helle Linien ausgezeichnetes Spectrum. Dasselbe erscheint übrigens nicht von dem heissen Theil der Flamme, in welchen der Sauerstoff eindringt, sondern nur von dem inneren Kern, welcher aus fast reinem Wasserstoff bestehen soll und eine verhältnissmässig niedrige Temperatur besitzt. Dieser Theil der Flamme tritt mit einer schön blauen Flamme auf. Wird die schweflige Flamme abgekühlt, so erscheint dieselbe Farbe an der Stelle, wo die Temperatur erniedrigt wird, indessen nicht an der Peripherie der Flamme, weil daselbst der Schwefel verbrennt und dabei ein blasses Licht erzeugt, welches durch ein continuirliches Spectrum characterisirt ist.

Das Schwefelspectrum besteht aus einer Menge heller und fast gleichabständiger Linien im Grün und Blau. Nach der Seite des Violetts gruppiren sich die Linien zu Streifen und man erblickt ganz zu Anfange zwei oder drei dieser Gruppen, in deren jeder das Auge leicht zum wenigsten zwei Hauptlinien unterscheidet.

In dem vom Verf. benutzten Instrument, in welchem die Linien des Kaliums und des Natriums K α, Na α und K β die Theilstriche 13, 50 und 163 einnahmen, erstreckten sich die kleinen Linien von dem Gelben bis etwa zum Theilstrich 120, ohne dass es möglich gewesen wäre eine als wichtiger als die übrigen zu bezeichnen. Als ziemlich helle Linien treten jedoch diejenigen hervor, welche den Theilstrichen 95, 103 und 113 entsprachen. Ein erster durch eine schwarze Linie getheilter Streif zeigte sich von 124 bis 127, ein zweiter sehr characteristischer von 134 bis 140 und ein dritter von 145 bis 152; schwach leuchtende Streifen sah man von 159 bis 165 und im äussersten Violett gegen 176. Es fiel übrigens das Spectrum mit keinem der beiden Spectren des Schwefels zusammen, welche J. Plücker und S. W. Hittorf*) mit Hülfe Geissler'scher Röhren erhalten haben. Seine Disposition erinnerte zwar an das von diesen Forschern beobachtete Spectrum erster Ordnung, allein es konnte kein vollständiges Zusammenfallen der Linien beobachtet werden.

*) Lond. R. Soc. Proc. Bd. 13. p. 153.

Wenn man die Flamme von reinem Wasserstoff, der aus der Platinspitze eines gewöhnlichen Löthrohrs brennt, gegen die Oberfläche von Schwefelsäure quetscht (écrase), so sieht man an der erkalteten Stelle eine prachtvoll blaue, ins Violette spielende Farbe entstehen, deren Spectrum mit dem eben beschriebenen identisch ist, weshalb angenommen werden muss, dass der Schwefel durch den reducirenden Wasserstoff in Freiheit gesetzt werde und mit dem ihm eigenthümlichen Lichte erglänzt. In gleicher Weise wie beim Schwefel färbt sich das Innere der Wasserstoffflamme, wenn man in dieselbe die Dämpfe von Schwefelsäure oder auch schweflige Säure einleitet.

Da, wie Boussingault*) gezeigt hat, selbst die stabilsten schwefelsauren Salze in hoher Temperatur ihre Säure verlieren, so stand zu erwarten, dass auch schwefelsaure Salze dieselbe Reaction zeigen würden, und in der That braucht man nur die Wasserstoffflamme gegen einen Krystall von schwefelsaurem Ammon, Glaubersalz, Alaun, Gyps etc. zu treiben, um die charakteristische blaue Farbe des Schwefels wahrzunehmen. Schwefelsaurer Baryt zeigt die Erscheinung nicht, wohl aber die schwefligsauren und die unterschwefligsauren Salze. Bei allen diesen Versuchen muss man beachten, dass die blaue Färbung im Contact mit dem verhältnissmässig kalten schwefelhaltigen Körper auftritt, weshalb es nothwendig ist, mit der Berührungsstelle zwischen Flamme und Fläche öfter zu wechseln, auch bei Natriumverbindungen unterhalb der gelben Flamme zu beobachten. Beim schwefelsauren Baryt und bei allen ähnlichen Verbindungen kann man die blaue Farbe doch auch in der Weise hervorrufen, dass man die Substanz mit Phosphorsalz am Platindraht zusammenschmilzt, die Perle in die Wasserstoffflamme eintaucht und letztere sodann in irgend einer Weise, z. B. dadurch, dass man sie gegen Wasser quetscht, abkühlt. Der blaue Theil der Flamme ist dann mit einem grünen Schein umgeben und liefert neben dem Schwefelspectrum auch das des Phosphors, wie es F. Beilstein und P. Christofle**) beschrieben haben.

Lässt man Wasserstoff im Inneren einer Eprouvette brennen, so beobachtet man oft eine blaue Färbung an den Rändern der Flamme. In Laboratorien lässt sich diese Färbung leicht hervorbringen, wenn man

*) Compt rend. Bd. 64. p. 1159. Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 243.
**) Compt rend. Bd. 56. p. 399. — Diese Zeitschr. Bd. 3. p. 147.

einen Strahl brennenden Wasserstoffgases an die Oberfläche eines Gefässes von weichem Glase leitet. Diese blaue Flamme liefert das Schwefelspectrum. Verf. leitet den Ursprung derselben von den im Glase befindlichen Schwefelverbindungen her. Allein auch die meisten anderen Gegenstände liefern sie bei gleicher Behandlung, namentlich solche, die lange Zeit dem Staube grosser Städte ausgesetzt waren, während unter anderen Umständen, z. B. auf dem Lande, die blaue Farbe viel seltener hervortritt, weshalb der Verf. annimmt, der durch sie nachgewiesene Schwefel stamme aus atmosphärischem Staube, und ihr Erscheinen in chemischen Laboratorien, deren Luft alle möglichen Verbindungen enthalte, leicht erklärlich findet.

Bei der Empfindlichkeit der Reaction muss die Aufsuchung des Schwefels nach dem beschriebenen Verfahren wegen der grossen Verbreitung desselben mit gewissen Vorsichtsmaassregeln geschehen. Der Verf. reinigte das mit Zink und Salzsäure bereitete Wasserstoffgas durch Kupfervitriol, Sublimat und Aetzkali, oder er stellte dasselbe durch Electrolyse von sehr verdünnter Salzsäure oder mit Natriumamalgam und derselben Säure dar. Die fast unsichtbare Flamme zeigte durchaus keinen leuchtenden Kern und färbte sich, wenn sie gegen Wasser gequetscht wurde, in keinerlei Weise.

Ueber die Reaction auf Schwefelverbindungen mit Nitroprussidnatrium. A. Béchamp *) hat in einer ausführlichen Abhandlung „über den Zustand des Schwefels in den Schwefelquellen“ unter anderem auch eine Fortsetzung **) seiner Untersuchungen über die Einwirkung des Nitroprussidnatriums auf gelöste Schwefelmetalle geliefert und dabei, ausser der Empfindlichkeitsgrenze der Reaction unter verschiedenen Umständen auch die Verhältnisse berücksichtigt, welche für die Erscheinung derselben in den bekannten verschiedenen Nüancen maassgebend sind. Wenn auch die Resultate, die der Verf. erhielt, manches involviren, was, wenigstens im Allgemeinen, schon bekannt war, so erregen sie doch bezüglich der specielleren Ausführung solcher Thatsachen Interesse, weshalb wir daraus dasjenige mittheilen, was allgemeinere analytische Verhältnisse betrifft.

Wenn von einer Schwefelkaliumlösung, dargestellt durch Sättigen der Hälfte einer reinen Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und Vermischen

*) Ann. de chim. et de phys. [IV.] Bd. 16. p. 202.

**) Compt rend. Bd. 62. pp. 1087 u. 1089. — Diese Zeitschr. Bd. 5. p. 442.

der Flüssigkeit mit der anderen Hälfte der Lauge, 1 CC, enthaltend 0,0153 Grm. Schwefelkalium mit 1 CC. Wasser und 1 CC. einer Lösung von Nitroprussidnatrium vermischt wurde, welche aus 0,2 Grm. Salz und 50 CC. Wasser bereitet war, so nahm die Mischung sofort eine schöne purpurrothe Färbung an. Wurde dieselbe Menge Schwefelkaliumlösung vorher mit 150 CC. Wasser verdünnt, so war derselbe Farbenton kaum mehr kenntlich, aber die Reaction manifestirte sich noch sofort. Eine noch stärkere Verdünnung hatte zur Folge, dass die Färbung sich erst nach einiger Zeit zeigte — bei 220 CC. Wasser sehr langsam — dabei aus Purpurroth in Violett und Blau überging und endlich, bei 250 CC. Wasser — entsprechend einem Gehalt von 0,061 Grm. Schwefelkalium im Liter — gar nicht mehr wahrgenommen wurde. Wenn 2 CC. der Lösung des Nitroprussidnatriums angewandt wurden, war der Erfolg derselbe.

Aehnliche Verhältnisse zeigte eine Schwefelnatriumlösung, welche in 100 CC. 2,365 Grm. des Sulfids und 0,149 Grm. Schwefelwasserstoff enthielt. Bei Anwendung von 2 CC. Nitroprussidnatriumlösung erhielt sich die rothe Färbung noch, wenn 1 CC. der Sulfidlösung vorher mit 300 CC. Wasser verdünnt wurde, erst bei 400 CC. Wasser trat ein Uebergang in Violett ein und die Grenze der Reaction entsprach einem Gehalt an 0,04703 Grm. Sulfid im Liter. Eine Lösung von Natriumsulfhydrat, welche in 100 CC. ausser 3,394 Grm. Sulfhydrat (= 2,365 Na S) noch 0,096 Grm. Schwefelwasserstoff enthielt, zeigte dagegen schon nach Zusatz von 25 CC. Wasser zu 1 CC. eine lebhafte violette Farbe, welche, wenn die Verdünnung stärker wurde, bei Zusatz von 50 bis 100 CC., in Blau überzugehen begann, während die Grenze der Reaction ebenfalls einem Gehalt von 0,04703 Grm. Schwefelnatrium im Liter entsprach. Dabei hielt sich unter sonst gleichen Umständen die eigenthümliche Farbe, welche das Schwefelmetall hervorrief, länger, wenigstens zehnmal so lange, als die von dem Sulfhydrat verursachte.

Auch die Concentration der Lösung des Nitroprussidnatriums hat auf die Reaction einen gewissen Einfluss, denn als der Verf. eine solche benutzte, welche 0,06 Grm. des Salzes im CC. enthielt, trat die Grenze der Reaction erst bei einem Gehalt an 0,0113 Grm. Schwefelnatrium im Liter ein.

Ganz andere Erscheinungen zeigten sich, wenn ausser dem Schwefelmetall noch freies Alkali vorhanden war. Bei Zusatz von Kali erzeugte 1 CC. der Lösung des Nitroprussidnatriums, 0,004 Grm. Salz enthaltend, noch eine fast augenblicklich eintretende, purpurrothe Färbung, wenn

1 CC. der oben erwähnten Schwefelkaliumlösung so weit verdünnt wurde, dass die Flüssigkeit nur noch 0,0254 Grm. des Sulfids im Liter enthielt, und selbst noch bei einer Verdünnung, welche 0,0085 Grm. des Sulfids im Liter entsprach, konnte man in grösseren Massen eine rosenrothe Färbung erkennen, wenn man Veranlassung hatte, den Eintritt derselben zu erwarten (Rosé, sensible en masse, pour une personne avertie). Bei Anwendung von 1 CC. der 0,06 Grm. im CC. enthaltenden Lösung des Nitroprussidnatriums trat in 301 CC. einer Flüssigkeit, welche 0,0301 Grm. Schwefelnatrium im Liter enthielt, langsam eine blaue Färbung ein, welche darauf violett wurde, aber schon nach drei bis fünf Minuten verschwand. Wurden dagegen vorher 2 CC. Zehntelkalilösung zugesetzt, so zeigte sich sofort eine lebhafte purpurrothe Färbung, welche länger als vier Stunden bestehen blieb. Ebenso bewirkte ein Zusatz von 2 bis 3 CC. Kalilauge, dass in 801 CC. Sulfidlösung, bei einem Gehalt von 0,0113 Grm. Schwefelnatrium im Liter, sofort eine purpurrothe Färbung eintrat, die so intensiv war, dass sie sich selbst in dünneren Schichten manifestirte, während sich ohne Zusatz des Alkalis unter denselben Umständen sehr langsam eine sehr schwache, nur in dickeren Schichten wahrnehmbare blaue Färbung entwickelte.

Der Verf. erklärt die besprochenen Erscheinungen in folgender Weise: Nur wenn die Reaction in einer Lösung sofort eintritt, enthält dieselbe unzersetztes Schwefelmetall. Letzteres wird aber durch viel Wasser in Alkali und Schwefelwasserstoff zersetzt, Nitroprussidnatrium erzeugt dann sofort keine Färbung, veranlasst dagegen durch prädisponirende Verwandtschaft den umgekehrten Process und die Rückbildung des Schwefelmetalls, dessen es bedarf, um die gefärbte Verbindung zu erzeugen, und dieser letzte Vorgang findet in denjenigen Fällen statt, in welchen die Färbung nach und nach zum Vorschein kommt. Ist jedoch die Wassermasse zu gross, so kann auch das Nitroprussidnatrium nicht mehr in dieser Weise wirken, dann aber verursacht der Zusatz von überschüssigem Alkali die Rückbildung von Schwefelmetall.

Wenn man die concentrirte Lösung des Sulfids in die verdünnte des Nitroprussidnatriums einträgt, erscheint die Färbung stets intensiver, als wenn man umgekehrt verfährt, weil sich dann die gefärbte Verbindung bildet, ehe die ganze Wassermenge auf das Sulfid ihren zersetzenden Einfluss ausgeübt hat.

Was die verschiedenen Farbennuancen anbetrifft, so tritt die Purpur-

farbe bei vorherrschendem Schwefelmetall, die violette oder blaue bei vorherrschendem Sulfhydrat ein.

Bezüglich des Schwefelammoniums bemerken wir, dass 1 CC. einer Lösung desselben, 0,0176 Grm. NH_4S enthaltend, mit 40 CC. Wasser und 1 CC. Nitroprussidlösung bereits eine violette, bei Anwendung von 100 CC. Wasser eine blaue Farbe lieferte. In beiden Fällen trat die Färbung sofort ein. Eine Verdünnung mit 150 CC. Wasser hatte dagegen die Folge, dass die blaue Färbung erst nach und nach erschien, und bei einer solchen mit 550 CC. (0,031 Grm. NH_4S im Liter entsprechend) war die Empfindlichkeitsgrenze erreicht.

Im Allgemeinen ähnliche Verhältnisse zeigten die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden. Eine Lösung von durch Reduction aus schwefelsaurem Kalk erhaltenem Schwefelcalcium, welche in 100 CC., ausser 0,045 Grm. Schwefelcalcium, noch 0,042 Grm. schwefelsauren Kalk und 0,008 Grm. freien Kalk enthielt, lieferte, als 1 CC. derselben mit 5 CC. Wasser verdünnt, und mit 1 CC. der Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt wurde, sofort die purpurrothe Färbung; bei fortgesetzter Verdünnung trat dann die Färbung nur nach und nach hervor und mit violettem Ton, der erst ganz spät zum Blau hinneigte; bei Zufügung von 22 CC. Wasser zu 1 CC. der ursprünglichen Lösung (entsprechend 0,0187 Grm. Schwefelcalcium im Liter) erschien gar keine Färbung mehr, selbst nicht nach zwei Minuten. — Wurde eine Schwefelcalciumlösung angewandt, welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkwasser und Vermischen der Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen desselben Kalkwassers dargestellt worden war, und keinen freien Kalk, sondern, ausser 0,12 Grm. Schwefelcalcium in 100 CC., noch einen geringen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff enthielt, so zeigte sich schon beim Verdünnen von 5 CC. mit 10 CC. Wasser (entsprechend 0,3750 Grm. CaS im Liter) die — sofort hervortretende — Färbung als ein bläuliches Violett; bei Anwendung von 95 CC. Wasser (0,0594 Grm. CaS im Liter) trat Blau, blass und sehr vergänglich, sehr langsam auf und bei 105 CC. Wasser, stets für 5 CC. Lösung (0,0541 CaS im Liter), war die Flüssigkeit selbst nach 2 Minuten noch farblos. War hingegen eine grössere Schwefelwasserstoffmenge in freiem Zustande, oder vielmehr als Calciumsulfhydrat, in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhanden (0,1234 Schwefelcalcium und 0,0212 Schwefelwasserstoff in 100 CC.), so zeigte sich der blaue Farbenton schon bei weit grösserer Concentration (0,3085 CaS Grm. im Liter). Derselbe trat dann aber auch noch bei stärkerer

Verdünnung als vorher hervor und blieb erst aus, als letztere den Grad erreicht hatte, dass im Liter nur noch 0,0151 Grm. Schwefelcalcium vorhanden waren. Wurde durch die Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit ein rascher Strom von Wasserstoffgas hindurchgeleitet, so kam ein Moment, in welchem sich bei der Reaction die völlig ausgebildete purpurrothe Farbe zeigte, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass der Schwefelwasserstoff Ursache war, wenn anstatt letzterer eine violette Farbennuance auftrat. — Als der Verf. zu den in Rede stehenden Schwefelcalciumlösungen noch Kalkwasser hinzufügte, erhielt er Flüssigkeiten, welche bei der Reaction sogleich eine in's Rosenrothe spielende Purpurfarbe zeigten, selbst wenn die Verdünnung soweit ging, dass im Liter nur 0,0025 Grm. CaS vorhanden war.

Ueber die Art und Weise, wie der Verf. von den besprochenen Reactionen Anwendung macht, um Schlüsse zu begründen über die Verbindungen, in welchen der Schwefel in gewissen französischen Schwefelquellen enthalten sei, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Ueber die Auflösung des Schwefels durch Königswasser. J. Lefort*) schlägt vor, die Salpetersalzsäure, wenn es sich um Auflösung von Schwefel handelt, abweichend von der gewöhnlichen Vorschrift, aus einem Theil Salzsäure und drei Theilen sehr concentrirter Salpetersäure zu mischen, weil dadurch die Auflösung in hohem Grade beschleunigt werde. Nach dem Verfasser bildet sich beim Behandeln von Schwefel mit Königswasser zunächst Chlorschwefel, welcher sodann von der Salpetersäure oder ihren Derivaten unter Abtrennung von Chlor in Schwefelsäure übergeführt wird, und letztere Umwandlung geht nach darüber angestellten directen Versuchen desto rascher vor sich, je mehr Salpetersäure vorhanden ist. Wenn das Königswasser nach der gewöhnlichen Vorschrift hergestellt ist, enthält es zu wenig Salpetersäure, weshalb die vollständige Oxydation des Schwefels so viel Zeit und Säure erfordert. Die dabei zuerst gebildeten, weichen, gewöhnlich für reinen Schwefel gehaltenen Massen, enthalten sehr wägbare Mengen Chlors. Die vom Verf. empfohlene Mischung nimmt in gewöhnlicher Temperatur beim Eintragen von Schwefelpulver durch den gebildeten Chlorschwefel und durch freies Chlor eine gelblichrothe Färbung an; bald darauf, namentlich beim Erhitzen, entwickeln sich salpetrige Dämpfe und der Schwefel

*) Journ. de pharm. et de chim. [IV.] Bd. 9. p. 99.

verschwindet sehr rasch (disparait rapidement). Um das freie Chlor und die salpetrigen Dämpfe, die der Oxydation förderlich sind, nicht unnöthiger Weise auszutreiben, ist eine Erhitzung erst dann rathsam, wenn fast aller Schwefel in Chlorür übergegangen ist. Auch die zur vollendeten Oxydation des Schwefels erforderliche Menge der Flüssigkeit ist, wenn sie nach der Angabe des Verf. gemischt wird, geringer, als wenn man das sonst übliche Königswasser benutzt (sie beträgt nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ des letzteren), dennoch aber beansprucht 1 Theil Schwefelpulver stets 30 Theile der Flüssigkeit.

Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen. Die von F. H. Storer*) vorgeschlagene Methode der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure wurde von Schülern desselben mehrfach auf ihre Anwendbarkeit zu analytischen Zwecken geprüft. So benutzte sie A. H. Pearson**) bei Analysen von Schwefelkies, E. W. Bowditch***) bei solchen von Zinnober zur Bestimmung des Schwefels.

Aus den Mittheilungen des ersteren entnehmen wir, dass ein Gramm des Erzes, wenn der Zusatz des Salzes zu der auf dem Wasserbad erhitzten Säure in kürzeren Intervallen wiederholt wird, sich leicht in einer halben Stunde auflöst; allein wegen der grossen Menge fester Substanz, welche dadurch in die Flüssigkeit gelangt, empfiehlt der Verf. lieber weniger chlorsaures Kali anzuwenden, und dem Process für seine Beendigung etwas mehr Zeit zu gönnen. Die auf ein kleines Volumen eingeengte Lösung wird dann mit einer kleinen Quantität concentrirter Salzsäure versetzt und zur Abscheidung der Kieselsäure nebst Gangart in der gewöhnlichen Weise vollständig eingedampft. Nach dem Wiederauflösen wird die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit einer dem angewandten Schwefelkies ungefähr gleichen Menge fester Weinsäure versetzt und die siedend heisse Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt. Der Zusatz von Weinsäure hat den Zweck eine sonst leicht eintretende Beimischung von Eisenverbindungen zu dem schwefelsauren Baryt zu verhindern. Als der Verf. z. B. 0,7 Grm. Schwefelkies nach der in Rede stehenden Methode ohne Weinsäurezusatz behandelte, wurde durch Chlorbaryum ein hellgelber Niederschlag gefällt, welcher beim Kochen der Flüssigkeit dunkler wurde. Die Eisenverbindung liess sich nicht durch

*) Vergl. p. 71 dieses Bandes.

**) American Journ. of scienc. [II] Bd. 45 p. 193.

***) Ebendaselbst p. 196.

Auswaschen beseitigen und der ganze Niederschlag erschien von so consistenter Beschaffenheit, dass er überhaupt schwer auszuwaschen war. Bei einem anderen Versuche suchte der Verf. das Eisen durch Ammon vor dem Zusatz von Chlorbaryum zu fällen; dabei wurde jedoch mit dem Eisenoxyd eine beträchtliche, durch Auswaschen mit kochendem Wasser nicht abscheidbare Menge von schwefelsaurem Kali mit niedergeschlagen. Das Auswaschen der schwefelsauren Baryterde vollzieht der Verf. zuletzt mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Ammon, um jede Spur von mit gefällter salpetersaurer Baryterde wegzunehmen.

Für die Bestimmung des Eisens in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit hält der Verf. das maassanalytische Verfahren mit unterschwefligsaurem Natron für am geeignetsten. Er hat zwar selbst keine Versuche in dieser Richtung angestellt, fand aber manche andere Methoden, z. B. die Bestimmung als Eisensulfür oder solche, für welche die Entfernung der Weinsäure erforderlich ist, ungeeignet. In ersterer Beziehung theilt er mit, dass er es unausführbar gefunden habe, den durch Schwefelnatrium erhaltenen schleimigen und klebrigen Niederschlag auszuwaschen, während andererseits das Abdampfen der Flüssigkeit, um demnächst die Weinsäure durch Glühen zu zerstören, durch das dabei kaum zu vermeidende Effloresciren der Salze über die Ränder der Abdampfschale sehr erschwert werde.

E. W. Bowditch*) hat bei der Analyse des Zinnobers die Methode von F. H. Storer mit der Oxydation durch chlorsaures Kali und Salzsäure verglichen. 0,5 bis 0,6 Grm. käuflichen Zinnobers wurden nebst einer geringen Menge chlorsauren Kalis zu zwei Portionen in einer kleinen Kochflasche, welche geneigt auf einem Drahtnetz über der Lampe stand, einerseits mit Salpetersäure von 39^0 B. und andererseits mit concentrirter Salzsäure übergossen. Von Zeit zu Zeit wurde noch etwas chlorsaures Kali hinzugefügt und die Flüssigkeit in einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur gehalten. Bei Anwendung von Salpetersäure war der Zinnober in kurzer Zeit oxydirt und so vollständig aufgelöst, dass keine Spur abgeschiedenen Schwefels in der Flüssigkeit wahrgenommen werden konnte, in den Fällen, in denen Salzsäure benutzt wurde — die Versuche wurden achtmal wiederholt — blieben dagegen jedesmal, auf der Flüssigkeit schwimmend, ein oder mehrere Schwefelkügel-

*) American. Journ. of science. [II] Bd. 45 p. 196.

chen von der Grösse eines Nadelknopfes bis zu der eines Leinsamenkorns ungelöst. Auch wenn die Menge der Säure und des chlorsauren Salzes in einem Betrage vermehrt wurde, der überhaupt noch zulässig erschien, verschwanden diese Kügelchen nicht. Die Anwendung der Salpetersäure schützt daher auch in diesem Falle vor der Fehlerquelle, welche daraus entsteht, dass der abgeschiedene Schwefel unzersetzten Zinnober einschliessen könnte. Mitunter kam es vor, dass wenn die Menge der Salpetersäure etwas gering gegriffen war, eine beträchtliche Quantität von Salzen auskrystallisirte. In einem solchen Falle konnten jedoch zur Auflösung derselben hinreichende Wassermengen hinzugefügt werden, ohne die oxydirende Wirkung des Gemisches bei darauf folgendem weiteren Zusatz von chlorsaurem Kali abzuschwächen.

Die Entfernung des grössten Theils der Salpetersäure aus dem durch Abdampfen im Wasserbade erhaltenen Rückstande bewirkte der Verf. durch starke Salzsäure; doch muss vor dem Zusatz der letzteren vollständige Erkaltung eingetreten sein, weil sonst ein so heftiges Aufschäumen eintritt, dass Theile der Mischung aus der Flasche geschleudert werden können. Ist die Salzsäure einmal zugesetzt, so kann gelinde erhitzt werden, ohne dass ein Verlust zu besorgen ist. Aus der stark verdünnten Lösung wurde dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Die Anwendung der Salpetersäure anstatt der Salzsäure ist auch in diesem Falle mit einer Abkürzung der Zeitdauer der Analyse verbunden.

Ueber die Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd und von der Thonerde. P. Schweitzer *) hat vergleichende Versuche über verschiedene Methoden für die Trennung der (dreibasischen) Phosphorsäure einerseits vom Eisenoxyd und andererseits von der Thonerde ausgeführt, hauptsächlich, um ein Urtheil darüber zu gewinnen, welche Methode für die Analyse von Eisenerzen die geeignetste sei.

Der Verf. stellte phosphorsaures Eisenoxyd durch Fällen einer Lösung von phosphorsaurem Natron mit Eisenchlorid dar, wusch dasselbe sorgfältig aus, trocknete es an der Luft, pulverisirte und siebte es, um jedenfalls ein gleichmässig zusammengesetztes Präparat zu erhalten, durch ein feines Sieb. Zunächst suchte er nun die Zusammensetzung dieser Verbindung festzustellen und begnügte sich dabei mit der Bestimmung des

*) Ann. of the Lyc. of. nat. hist. New-York. Bd. 9. p. 159

Eisenoxyds und des Wassergehaltes. Letzterer, durch Glühen ausgemittelt, betrug im Mittel aus drei gut übereinstimmenden Versuchen 29,97 pC. Die Bestimmung des Eisenoxyds geschah durch übermangansaures Kali in schwefelsaurer Lösung, nachdem die Reduction mittels Wasserstoffes bewirkt worden war, welcher durch ein in der Flüssigkeit mit amalgamirtem Zink in Berührung stehendes Platinblech erzeugt wurde. Das Mittel aus drei Versuchen ergab 33,27 pC. Eisenoxyd. Die Phosphorsäure wurde aus dem Verlust zu 36,76 pC. ermittelt. Hieraus berechnet der Verf. die Formel:

$$4\,Fe_2O_3,\ 5\,PO_5 + 32\,HO$$

oder, mit Rücksicht darauf, dass ein Theil des Wassers loser gebunden ist als der übrige:

$$5\,(2Fe_2O_3,\ 3PO_5 + 8\,HO) + 2\,(Fe_2O_3,\ 3\,HO) + 50\,HO\ ^{*)}$$

Von diesem Eisensalz führte der Verf. nun noch verschiedene Analysen aus, bei denen die Trennung der Säure von der Basis jedesmal in anderer Weise geschah. Dabei wurde aber stets auch die Phosphorsäure direct bestimmt, und zwar schliesslich immer als Ammonmagnesiasalz niedergeschlagen, wobei der Verf. die Flüssigkeit bis auf ungefähr 150 CC. abdampfte, dann aber die in Lösung gebliebene Menge der Verbindung unberücksichtigt liess.

1) Zuerst schied er die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon ab; er benutzte dazu eine salpetersaure Lösung des Eisensalzes, und schlug das gelbe Ammonsalz aus ammoniakalischer Lösung erst noch einmal durch Salpetersäure unter Zusatz von etwas molybdänsaurem Ammon nieder, ehe er aus dessen erneuter Lösung durch Magnesiamixtur die Phosphorsäure ausfällte. Das von dem zuerst gefällten phosphormolybdänsauren Ammon abgeschiedene Filtrat wurde mit überschüssigem Ammon versetzt, der dadurch entstehende Niederschlag in Salzsäure gelöst, das Eisen durch eine zweimalige Behandlung mit gelbem Schwefelammonium isolirt und in dem Schwefeleisen das Eisen nach der üblichen Methode bestimmt.

2) Als zweite Methode befolgte der Verf. diejenige, welche von Berzelius für die Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde an-

*) Beim Erhitzen auf 100° während zweier Stunden betrug der Gewichtsverlust 15,18, nach drei Stunden 15,31, nach 16 Stunden 26,85 pC. — Bezüglich der Formel des, freilich in etwas anderer Weise dargestellten, phosphorsauren Eisenoxyds vergl. auch F. Mohr, diese Zeitschr. Bd. 2. pag. 250.

gegeben worden ist. Er wandte dabei eine Mischung von 1 Grm. Salpeter, 5 Grm. Kieselsäure, 20 Grm. kohlensaurem Kali und 10 Grm. kohlensaurem Natron an, schmolz 1 Th. der Substanz mit 5 Th. dieser Mischung, zog mit Wasser aus, bestimmte im Rückstande das Eisen und in der Lösung die Phosphorsäure in der gewöhnlichen Weise.

3) Im Anschluss hieran probirte der Verf. auch die Methode von Fuchs, Kochen mit Wasserglaslösung, welche er als ein sehr mühsames und unangenehmes Verfahren bezeichnet, so dass es ihm von neun Analysen, die er unternahm, nur gelang zwei zu Ende zu führen. Die salzsaure Lösung der Substanz wurde dabei mit Kalilauge gefällt und sodann längere Zeit mit einer Wasserglaslösung gekocht, welche in jedem Falle aus reinem Aetzkali und reiner, aus Wasserglas gefällter, Kieselsäure bereitet war. Besondere Aufmerksamkeit verwendete der Verf. hierbei darauf, dass die Wasserglaslösung nicht in zu grosser Menge zugesetzt wurde, weil dadurch die mechanischen Schwierigkeiten der Analyse sehr vermehrt werden. Bei der weiteren Verarbeitung des Niederschlages und der Lösung wurde in beiden Fällen das zur Abscheidung der Kieselsäure erforderliche Abdampfen der auf's Neue hergestellten Lösung mehreremale wiederholt. Es ergab sich dabei einmal, dass sich nach dem ersten Abdampfen 1,9 und nach dem zweiten 1,6 pC. der Kieselsäure mit dem Eisenchlorid aufgelöst hatten, und glaubt der Verf., dass bei einem nochmaligen Abdampfen nach dem Wiederauflösen immer noch etwas Kieselsäure zurückgeblieben sein würde. An Phosphorsäure erhielt der Verf. schliesslich etwa 4 pC. zu wenig, was er auf Rechnung des Uebergangs von gewöhnlicher Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure setzt.

4) Sodann versuchte der Verf. gelbes Schwefelammonium als Trennungsmittel. Das mit Ammon und Schwefelammonium aus salzsaurer Lösung niedergeschlagene Schwefeleisen wurde ungefähr einen Tag lang mit dem Schwefelammonium digerirt, bis die überstehende gelbe Flüssigkeit vollkommen klar war, der Niederschlag wieder gelöst und abermals in derselben Weise gefällt. Das von dem zweiten Niederschlage erhaltene Filtrat enthielt keine Spur Phosphorsäure. Dennoch wurde zu wenig Phosphorsäure, allein auch zu wenig Eisenoxyd gefunden. Zur Bestimmung der ersteren dampfte der Verf. die alkalische Lösung auf ein angemessenes Volum ein, säuerte schwach an, filtrirte und verfuhr weiter wie allgemein üblich. Die nach dieser Methode erhaltenen, weniger genauen Resultate erklärt der Verfasser durch die Annahme, dass Schwefelammonium eine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd nicht bewerk-

stelligen könne, von letzterem aber deshalb ein Deficit gefunden werde, weil Schwefeleisen, gleich wie in Schwefelkalium und Schwefelnatrium, in gelbem Schwefelammonium, vielleicht unter dem Einfluss der zurückgebliebenen Phosphorsäure, etwas löslich sei. Die in Lösung gehende Portion sei aber für die Analyse verloren, weil sie beim Abdampfen des alkalischen, Schwefelammonium enthaltenden, Filtrats in solcher Form und in solchem Grade mit Schwefel bedeckt ausgeschieden werde, dass Salzsäure nicht leicht darauf einwirke.

5) Auch die Methode der Behandlung mit Salpetersäure und Quecksilber wandte der Verf. ganz in der Weise an, wie sie von H. Rose *) zuerst beschrieben worden ist. Er bemerkt dabei, dass es ihm nicht gelungen sei, die Salpetersäure, von welcher er von vornherein sehr wenig anwandte, durch Abdampfen im Wasserbad vollständig zu entfernen, weshalb er in dem wässerigen Auszuge nicht allein stets etwas Eisenoxyd, sondern in zwei Fällen auch Spuren von Phosphorsäure gefunden habe.

6) Endlich versuchte der Verf. auch die Schmelzung mit kohlensaurem Alkali. Die Substanz wurde mit dem dreifachen Gewicht einer Mischung aus 6 Theilen kohlensaurem Natron und 1 Th. Salpeter fünfzehn Minuten lang mittels der Flamme einer einfachen Bunsen'schen Lampe erhitzt, die zusammengesinterte Masse zerrieben und mit Wasser ausgezogen. Hierdurch war die Zersetzung so vollständig bewirkt worden, als sie überhaupt zu erreichen ist, denn als der Rückstand mit der Filterasche nach dem Trocknen nochmals mit dem dreifachen Gewicht der genannten alkalischen Mischung eine halbe Stunde lang mit der Gebläselampe im Schmelzen erhalten worden war, zeigte sich der wässerige Auszug der Schmelze frei von Phosphorsäure. Das Eisenoxyd liess sich — und das zeigte sich auch, als der Verf. bei einer grösseren Anzahl von Analysen Eisenstein nach dieser Methode behandelte — kaum auswaschen, weil es stets mit durch das Filter ging. Beim Eindampfen des Filtrats wurde das Eisenoxyd indessen wieder voluminös, indem es, wie der Verf. annimmt, wieder eine Verbindung, sei es mit Alkali oder mit Wasser, einging; es liess sich dann auswaschen, ohne eine Trübung zur verursachen. — Da es im vorliegenden Falle sehr schwer war, das Eisenoxyd vom Filter zu nehmen, so behandelte der Verf. letzteres mit Salzsäure und mitunter auch mit chlorsaurem Kali, allein selbst wenn die durchgelaufene

*) Poggend. Ann. 76. p. 218 — Handb. d. anal. Chem. 1851. Bd. 2. p. 527.

Lösung stundenlang unter öfter erneuertem Zusatz von chlorsaurem Kali gekocht wurde, gelang die Zerstörung der dabei in die Flüssigkeit gelangten organischen Substanz nicht vollständig und es liess sich das Eisen nicht genau ausfällen. Das niedergeschlagene Eisenoxyd erschien alsdann nach dem Glühen schwarz und nahm erst bei langem Erhitzen an der Luft eine hellere Farbe an, indem es zugleich auch schwerer wurde. — Die Phosphorsäure wurde aus der wässerigen Lösung in der gewöhnlichen Weise mit Magnesiamixtur gefällt, doch änderte der Verf.

7) den Versuch auch dahin ab, dass er die Phosphorsäure aus der angesäuerten wässerigen Lösung mit molybdänsaurem Ammon und Salpetersäure fällte, diesen Niederschlag ebenso wie das durch Schwefelammonium gefällte Schwefeleisen wieder auflöste und mit den Lösungen in der gewöhnlichen Weise verfuhr. Nach dieser Methode erhielt der Verf. auch weniger genaue Resultate; augenscheinlich war die Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd keine vollständige, wie er denn auch, als er 1,7715 Grm. der Substanz mit 11 Grm. kohlensaurem und salpetersaurem Natron geschmolzen hatte und die salzsaure Lösung des beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser verbleibenden Rückstandes zuerst mit saurem schwefligsaurem Natron reducirte und sodann mit essigsaurem Natron und Chlorwasser versetzte, einen geringen rothen Niederschlag erhielt. Letzterer wurde wieder in Salzsäure aufgelöst und abermals durch Ammon ausgeschieden. In der salpetersauren Lösung dieser neuen Fällung erhielt dann der Verf. mit molybdänsaurem Ammon einen Niederschlag, in welchem sich eine nicht unbedeutende Phosphorsäuremenge — 1,029 pC. — vorfand. Aehnliche Erfahrungen machte der Verf. mehrfach bei Eisensteinanalysen.

Im Nachstehenden geben wir eine Uebersicht über die vom Verf. nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate, welche jedesmal das Mittel aus drei (bei 3 aus zwei) gut übereinstimmenden Analysen darstellen. Die Nummern der einzelnen Rubriken entsprechen der bei der Beschreibung eingehaltenen Ordnung.

	Berechnet nach der Formel.	Fe_2O_3 mit KO, Mn_2O_7, PO_5 ber.	1. PO_5 mit NH_4O, MO_3.	2. Schmelzen mit Kieselsäure etc	3. Sieden mit Wasserglas.	4. NH_4,Sx	5. Mit Hg.	6. Schmelzen mit Soda.	7.
Phosphorsäure	36,86	36,76	36,74	36,64	32,40	35,95	35,90	35,47	35,64
Eisenoxyd .	33,23	33,27	33,46	33,47	33,83	33,04	34,47	35,23	34,29
Wasser . .	29,91	29,97	29,80	29,89	33,77	31,01	29,63	29,45	30,07

Bei den Analysen 1 bis 5 ist das Wasser als Rest berechnet, bei denen 6 und 7 direct bestimmt worden.

Nach diesen Resultaten zieht der Verf. die Abscheidung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd mittels molybdänsauren Ammons oder mittels der Schmelzung mit Kieselsäure und kohlensauren Alkalien allen anderen Methoden vor.

Um in gleicher Art einige der für die Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde üblichen Methoden mit einander zu vergleichen, stellte der Verf. phosphorsaure Thonerde in ähnlicher Weise dar wie das Eisenoxydsalz, mit dem Unterschiede, dass sie nicht so lange ausgewaschen wurde wie letzteres.

1) Zunächst trennte er die Säure von der Basis mittels molybdänsauren Ammons, wobei er im Allgemeinen den oben beschriebenen Weg einschlug. Das von dem phosphormolybdänsauren Ammon erhaltene saure Filtrat übersättigte er mit Ammon und leitete einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch, wusch den Niederschlag aus, löste ihn wieder in Salzsäure, behandelte die neue Lösung noch einmal in gleicher Weise, und fällte schliesslich die Thonerde mit Ammon.

2) Schmelzen mit Kieselsäure und kohlensauren Alkalien: Der Verf. benutzte hierbei die oben angegebene Mischung und schmolz 10 Th. derselben mit 1 Th. des Thonerdesalzes durch die Flamme eines einfachen Bunsen'schen Brenners. In den wässerigen Auszug der Schmelze ging jedoch dabei etwas Thonerde über. Der Verf. schied aus demselben die Kieselsäure nach dem Ansäuern durch zweimaliges Abdampfen aus, übersättigte dann mit kohlensaurem Natron, dampfte zur Trockne, erhitzte einige Minuten lang zum Schmelzen, löste wieder in Wasser, säuerte mit Salzsäure an, kochte und fügte Ammon bis zur alkalischen Reaction hinzu, wodurch ein geringer Niederschlag entstand, der noch Phosphorsäure enthielt, welche durch molybdänsaures Ammon abgeschieden wurde. Die ammoniakalische Lösung des letzteren Niederschlags fügte der Verf. der Hauptmenge der Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Phosphorsäure befand. Die in der von dem phosphormolybdänsauren Ammon abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Thonerde wurde besonders bestimmt.

3) Sieden mit Wasserglaslösung. Der Versuch wurde wie oben beschrieben ausgeführt, nur wurde, um eine Steigerung der Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia durch die Gegenwart der grossen Menge von Salzen zu verhindern, die Phosphorsäure, nach Abscheidung der Kieselsäure, aus ihrer Lösung, nachdem letztere mit etwas

concentrirter Schwefelsäure gekocht worden war, erst als Bleisalz mit salpetersaurem Bleioxyd, Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt. Den Niederschlag behandelte der Verf. mit Salpetersäure, verdünnte, entfernte das Blei durch Schwefelwasserstoff und verfuhr dann weiter in der gewöhnlichen Weise.

Nach jeder Methode wurden drei Analysen ausgeführt, welche jedesmal gut übereinstimmende Resultate lieferten. Der Verf. berechnete daraus für die analysirte Verbindung die Formel: $4Al_2O_3, 5PO_5 + 58 HO$.

Im Nachstehenden sind die Mittel sämmtlicher Analysen zusammengestellt:

	berechnet	1.	2.	3.
Phosphorsäure . . .	32,78	32,35	32,31	32,69
Thonerde	19,02	19,18	19,19	19,03
Wasser	48,20	48,47	48,50	48,28

Der Verf. betrachtet hiernach diese Methoden als ebenso brauchbar wie für die Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd.

Zur Bestimmung der Kohlensäure. Das gewöhnliche Verfahren der Kohlensäurebestimmung — Ausmittelung des Gewichtsverlustes des Apparats, in welchem eine Säure auf eine bestimmte Menge des kohlensauren Salzes wirkt — modificirt S. W. Johnson*) dahin, dass er vor dem Beginn des Versuchs den Apparat mit Kohlensäure anfüllt und auch die Flüssigkeit damit sättigt, um das vor der zweiten Wägung bei dem gewöhnlichen Verfahren erforderliche Durchsaugen von Luft überflüssig zu machen.

Der Verf. ist nämlich der Ansicht, dass bei letzterer Operation die zur Trocknung angewandten Substanzen die Wasserdämpfe niemals vollständig zurückhalten, sowie dass eine kurze Zeit fortgesetztes Sieden der sauren Flüssigkeit zur Austreibung aller Kohlensäure nicht ausreichend sei. Diese könne überhaupt nicht ohne Verlust an Wasserdampf bewirkt werden, und die Thatsache, dass durch das übliche Verfahren oft richtige Resultate erhalten würden, sei einer Compensation von Fehlern zuzuschreiben, welche im entgegengesetzten Sinne wirkten, wie man sich leicht überzeugen könne, wenn man das Erhitzen und Durchsaugen der Luft wiederholt vornehme. Wenn letzteres genau in dem richtigen Grade vorgenommen werde, so entspräche der Gewichtsverlust des Appa-

*) Americ. Journ. of. sc. Bd. 48. p. 111.

rates allerdings genau der zu bestimmenden Kohlensäure, allein ein dann weiter fortgesetztes Durchsaugen von Luft habe stets auch einen weiteren Gewichtsverlust zur Folge. Wenn man immer nur Analysen eines kohlensauren Salzes von bekannter Zusammensetzung ausführe, so möchte man es zwar bald lernen, den richtigen Zeitpunkt für die Beendigung des Luftdurchsaugens zu treffen, allein wenn man auf ein ungewohntes Gebiet gerathe, so könnten Fehler von 1 bis 2 pC. unterlaufen und das Verfahren selbst biete keinerlei Anhaltspunkte zu beurtheilen, wie gearbeitet werden müsse, um ein richtiges Resultat zu erhalten.

Das vom Verf. vorgeschlagene Verfahren erfordert, dass das kohlensaure Salz sich vollständig und leicht in der kalten Säure auflöst und dass die Temperatur des Raumes, in welchem die verschiedenen Wägungen vorgenommen werden, constant bleibt.

Fig. 3.

Der anzuwendende Apparat besteht aus einer leichten Flasche a, Fig. 3, mit weiter Oeffnung, welche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch letzteren gehen eine Chlorcalciumröhre, deren untere Kugel Baumwolle enthält, und andererseits das umgebogene Rohr des Gefässes d, worin sich die verdünnte Säure befindet. Letzteres Gefäss ist so beschaffen, dass sein Inhalt bei einer gewissen Neigung des ganzen Apparates in die Flasche a hinüberfliesst. Zur Erleichterung dieses Ausflusses hat die gebogene Röhre sieben Millimeter inneren Durchmesser und ist sie am Ende schief abgeschnitten. Das Säurereservoir endigt auf der anderen Seite in die nach oben umgebogene Röhre b, deren Ende ebenso wie das des Chlorcalciumrohres in eine enge dickwandige Kautschukröhre luftdicht eingefügt ist. Andererseits sind diese Kautschukröhren durch Glasstäbe ebenfalls luftdicht verschliessbar. — Die Fig. 3 zeigt den Apparat in dem dritten Theil der natürlichen Grösse.

Die Analyse selbst wird in folgender Weise ausgeführt. Die gewogene Substanz, kohlensaurer Kalk z. B., wird am zweckmässigsten in Form von kleinen Fragmenten in die Flasche a gebracht und das Gefäss d annähernd mit Salzsäure von 1,1 spec. Gew. gefüllt. Nachdem letzteres

und das Chlorcalciumrohr dicht auf die Flasche a aufgesetzt worden ist, entfernt man die Glasstäbe aus den Kautschukschläuchen, verbindet den Apparat bei c mit einer sich selbst regulirenden Vorrichtung, welche gewaschene Kohlensäure liefert, und leitet einen ziemlich raschen Strom der letzteren fünfzehn Minuten lang, oder bis die Flüssigkeit in d damit gesättigt und der Apparat im Uebrigen damit ausgefüllt worden ist, hindurch. Hierauf verschliesst man die Oeffnung bei e und, nach Entfernung des Kohlensäureapparates, auch die bei c, wobei man, wie auch bei den nachfolgenden Operationen, Sorge trägt, dass die Temperatur des Apparates sich nicht ändert. Derselbe wird nun gewogen, sodann bei e geöffnet und, nachdem eine hölzerne Klammer als Handgriff daran angebracht worden ist, so geneigt, dass ein Theil der Säure zu dem kohlensauren Salze hinübertritt, um die Zersetzung desselben nur langsam zu vollenden, damit die Trocknung des entweichenden Gases in ausreichender Weise bewirkt werden kann. Nachdem das Salz aufgelöst worden ist, setzt man den Stopfen bei e wieder auf und wiegt abermals. — Sollte der Apparat an einer Stelle nicht luftdicht schliessen, so gibt sich das durch einen fortgesetzten, langsam eintretenden, aber bestimmt wahrnehmbaren Gewichtsverlust kund, bei vollkommenem Verschluss bleibt das Gewicht wenigstens fünfzehn Minuten unverändert.

Bei guter Ausführung soll das beschriebene Verfahren äusserst genaue Resultate liefern, jedoch nur dann, wenn die Temperatur des Apparates und der Luftdruck sich zwischen zwei Wägungen nicht ändern, indem schon eine kleine Veränderung in dieser Beziehung grossen Einfluss auf das Ergebniss der Analyse hat und dasselbe werthlos macht. Deshalb empfiehlt es sich auch, da die Auflösung des kohlensauren Salzes meist nicht ohne Wärmeentwickelung vor sich geht, nach vollendetem Process, und nachdem der Apparat fünfzehn Minuten lang verschlossen gestanden hat, wieder eine Minute lang getrocknete Kohlensäure hindurchzuleiten und dann erst nach wieder angefügten Verschlüssen zu wägen. Bei sieben Analysen von reinem Kalkspath (44 % CO_2), erhielt der Verf. unter Anwendung von 0,5 bis 0,9 Grm. desselben 44,07, 44,07, 43,98, 44,01, 44,04, 44,11, 44,16 pC. Kohlensäure.

Bei der Analyse kohlensaurer Salze der Alkalien muss, weil dieselben Kohlensäure absorbiren, eine Modification des Verfahrens eintreten. Der Verf. wendet dazu eine kleine Flasche von dickerem Glase an und einen dreifach durchbohrten Stopfen, durch dessen dritte Durchbohrung eine enge, 3 bis 4 Zoll lange Glasröhre hindurch geht, welche unten zu

einer dünnwandigen und daher leicht zerbrechlichen Kugel erweitert worden ist. Diese Glasröhre enthält das kohlensaure Salz und dient zugleich zum Abwägen desselben. Sie wird, an ihrem offenen Ende verkorkt, durch den Stopfen der Entwickelungsflasche gesteckt und, nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt und gewogen worden ist, an ihrem erweiterten Ende durch Niederstossen zerbrochen, worauf der Versuch in derselben Weise zu Ende geführt wird, wie beschrieben worden ist. Bei drei Analysen von kohlensaurem Natron fand der Verf. 41,54, 41,64 und 41,58 anstatt 41,51pC. Kohlensäure.

Ueber die Einwirkung gewisser Cyanverbindungen auf Guajactinctur. Wie bereits in einem früheren Berichte*) dargelegt wurde, erklärte Schönbein die Fähigkeit der Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Blausäure die Guajactinctur zu bläuen aus der Neigung des Kupfers ein Cyanürcyanid zu bilden, wobei Sauerstoff abgetrennt werden muss, welcher sich mit dem Guajac verbindet. Ed. Schaer,**) ein Schüler Schönbein's, theilt nun weiter mit, dass letzterer noch die Beobachtung gemacht habe, dass auch durch Schütteln des reinen Kupfercyanids, sowie des Kupfercyanürcyanids mit Wasser, Flüssigkeiten erhalten werden, die das Vermögen Guajac zu bläuen in hohem Grade besitzen und durch schweflige Säure in Folge der Ausscheidung von Kupfercyanür opalescirend werden, wobei Schwefelsäure und Blausäure auftreten. Es ergibt sich daraus, dass das Cyanid wie das Cyanürcyanid, wenn auch sehr spärlich, doch noch merklich löslich sind und dass wohl in allen Fällen der Bläuung, auch wenn sie durch Behandlung von wasserfreiem Oxyd, oder von Hydrat, oder einem Salze, einem löslichen wie einem unlöslichen, mit wässeriger Blausäure eintritt, eine der beiden Cyanverbindungen und deren Uebergang in Cyanür die Ursache derselben ist. Schönbein sei hierdurch veranlasst worden, die Ansicht auszusprechen, dass, da eine Wasserzersetzung durch Cyan, selbst wenn es im Entstehungszustande auftrete, sehr unwahrscheinlich sei, die beiden Cyanverbindungen, welche man ohnehin im wasserfreien Zustande nicht kenne, als cyanwasserstoffsaure Salze von Kupferoxyd, beziehungsweise von Kupferoxyd-oxydul aufgefasst werden müssten und demnach der in Rede stehenden Reaction, mit dem Cyanid z. B., der durch folgende Gleichung ausgedrückte Process:

$$2\,(CuO, HCy) = Cu_2Cy + HCy + HO + O$$

*) Diese Zeitschr. Bd. 8. p. 67.

**) Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1869. pp. 9, 17 u. 25.

zum Grunde liege. Verf. geht noch einen Schritt weiter und formulirt, indem er auch das Cyanür als cyanwasserstoffsaures Salz betrachtet, in folgender Weise:

$$Cu_2 O O . 2 H Cy = Cu_2 O, H Cy + H Cy + O.$$

Ferrocyankupfer, wie es durch Behandlung von Ferrocyankalium mit überschüssiger Kupferlösung erhalten wird, bläut, nach dem Verf., die Guajactinctur ebenso schnell und intensiv wie Kupfercyanid, und in gleicher Weise verhält sich auch das Ferridcyankupfer, welches sich auch noch durch sehr energische Bläuung des Jodkaliumkleisters auszeichnet. Auch Berlinerblau ($Fe_4 Cfy_3$) bläut die Guajactinctur in fast ebenso energischer Weise wie das Ferrocyankupfer, während das den Oxydulsalzen analoge Eisenferrocyanür (Fe_3 Cfdy, Turnbull's Blau) es nicht thut. Bei den Beobachtungen über das Berlinerblau könnte die Wahrnehmung der Einwirkung auf das Guajac durch das in der Flüssigkeit aufgeschwemmte Ferrocyanid irre geleitet werden, allein auch die filtrirte, durchaus klare Flüssigkeit erscheint deutlich blau und verliert diese Farbe durch alle jene reducirenden Reagentien, welche das Guajacozonid zerstören. Der Verf. hält hiernach die in Rede stehenden Verbindungen, das Berlinerblau für ferrocyanwasserstoffsaures Eisenoxyd, Turnbull's Blau für ferridcyanwasserstoffsaures Eisenoxydul.

Unter den übrigen Cyanverbindungen fand er noch das Cyansilber und das Ferridcyansilber fähig, die Guajaclösung sehr entschieden zu bläuen, während die aus den Salzen von Cadmiumoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd und Manganoxydul dargestellten Cyan- und Ferrocyanverbindungen ohne Wirkung darauf sind.

Ueber das Verhalten des Ammons und des kohlensauren Ammons zu Guajacpapier. Nach A. Greiner*) ertheilen ammoniakalische Dämpfe dem mit einer sehr verdünnten Kupfervitriollösung befeuchteten Guajacpapier in ganz ähnlicher Weise wie Blausäure eine blaue Farbe, und zwar erhält man einen mehr blauen Farbenton, wenn das Reagenspapier den bei gewöhnlicher Temperatur von concentrirter Ammoniaklösung exhalirten Dämpfen ausgesetzt wird, oder wenn heisse Dämpfe von kohlensaurem Ammon nur kurze Zeit darauf einwirken, während bei längerer Einwirkung der letzteren das Papier einen deutlich blaugrünen Ton annimmt. Blausäure erzeugt nun zwar stets eine rein indigoblaue

*) Dingler polyt. Journ. Bd. 192. p. 167.

Färbung und nie eine grüne Nuance, allein der Verf. hält es doch für gewagt, auf diese Differenz eine Unterscheidung dieser Gase gründen zu wollen, da die betreffenden Farbenübergänge unter Umständen kaum auseinander gehalten werden können; höchstens erkennt er eine Berechtigung an, im Falle des Eintritts des blaugrünen Farbentons, ausser der möglichen Anwesenheit der Blausäure, die sichere des kohlensauren Ammons oder des Ammoniaks anzunehmen. Man dürfe dagegen niemals umgekehrt aus dem Auftreten einer selbst rein blauen Farbe auf Anwesenheit von Blausäure schliessen, weil dieselbe ebenso gut von Ammoniakdämpfen herrühren kann. Guajacpapier, welches nicht mit Kupfervitriollösung, sondern nur mit Wasser befeuchtet war, nahm unter dem Einflusse von Ammoniakdämpfen eine zeisiggrüne Färbung an, welche bei nachträglichem Benetzen mit Kupfervitriollösung sofort in eine blaue, beziehungsweise blaugrüne, überging.

Ueber die Anwendung des Kieselfluorammoniums zur Nachweisung der Borsäure hat F. Stolba*) gelegentlich einer ausführlichen Abhandlung über das Kieselfluorammonium Mittheilung gemacht.

Wenn eine Borsäure enthaltende Substanz in Pulverform mit ebenfalls zerriebenem Kieselfluorammonium gemengt und das Gemische in einem Glasröhrchen bis zum Glühen erhitzt wird, so entsteht ein Sublimat, welches das meiste Bor als Borfluorammonium enthält und eine Nachweisung der Borsäure nach den zwei wichtigsten Methoden mit grösster Leichtigkeit gestattet. Dieses Sublimat färbt nämlich die Gas- oder Spiritusflamme schön grün, sowie es für die Borsäure charakteristisch ist, und bräunt, mit schwacher Salzsäure befeuchtet, namentlich beim Eintrocknen, Curcumapapier. Bei der praktischen Ausführung der Reaction verfährt man in folgender Art: Flüssigkeiten müssen zur Trockne verdampft werden, nachdem sie bei saurer Reaction vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirt oder besser schwach übersättigt wurden; feste Substanzen werden fein zerrieben und bei saurer Reaction ebenfalls mit so viel kohlensaurem Natron innig vermischt, dass die Masse deutlich alkalisch reagirt. Die so erhaltene Probe wird hierauf mit dem halben bis gleichen Volum fein zerriebenen Kieselfluorammoniums gemischt und in eine am Ende geschlossene Glasröhre von 4 bis 5‴ Durchmesser und 4 bis 5 Zoll

*) Ueber das Kieselfluorammonium und Kieselfluornickel von F. Stolba, Prag. Verlag der k. böhm. Gesellsch. der Wissensch. 1869. p. 14.

Länge eingefüllt. Bezüglich der Quantität der Probe genügen schon bei armen Proben Mengen vom Umfange einer kleinen Erbse, bei reichen viel weniger, doch ist es stets besser eher mehr als weniger zu verwenden. Das Gemisch wird mittels einer Spiritus- oder Gasflamme erhitzt, zum Schluss geglüht, wobei sich das Sublimat in einer gewissen Entfernung in Form eines fest zusammenhängenden Ringes absetzt, der nach dem Zerschneiden der Glasröhre leicht vom Glase abgelöst und auf die Weise auf die Flammenfärbung geprüft werden kann, dass man ein Stückchen von dem dem Rückstande zunächst liegenden Ende mittels eines Eisendraht- oder Platindraht-Knäuls fasst. Eine andere Probe von demselben Ende wird mit schwacher Salzsäure befeuchtet und auf ein Stückchen empfindliches Curcumapapier gelegt, welches in einer gewissen Zeit, besonders nach dem Trocknen, die für Borsäure charakteristische Färbung zeigt. Fluorammonium, anstatt des Kieselfluorammoniums angewandt, lieferte dem Verf. nicht so gute Resultate, namentlich bei der Prüfung von Silicaten.

Ein Hauptvortheil des beschriebenen Verfahrens liegt darin, dass eine Anzahl die Nachweisung sonst sehr erschwerender Stoffe, wie Kupfer, Phosphorsäure und Molybdänsäure bei demselben nicht störend einwirken. Auch kann man damit sehr beträchtliche Substanzmengen durchforschen, wenn man die Operation in einer Retorte vornimmt. Schliesslich bemerkt der Verf. noch, dass schon eine Prüfung des Gemisches von Probe und Kieselfluorammonium auf die Flammenfärbung in sehr vielen Fällen eine schöne Reaction auf Borsäure liefert, welche jedoch in Bezug auf Empfindlichkeit und Sicherheit der beschriebenen weit nachsteht, namentlich dann, wenn andere die Flamme färbende Stoffe zugegen sind, die nicht in das Sublimat übergehen.

Ueber den Einfluss von Ammonsalzen auf die Bestimmung der Alkalimetalle als Kieselfluorverbindungen. Da Kieselfluorammonium in Weingeist schwer löslich ist, liegt die Muthmaassung nahe, dass die Gegenwart von Ammonsalzen bei der Bestimmung der Alkalien in Form von Kieselfluormetallen*) einen Einfluss ausüben wird, weshalb F. Stolba,**) gelegentlich der schon S. 95 angeführten Arbeit auch diesem Punkte seine Aufmerksamkeit zuwandte. Verf. hatte schon vor

*) Diese Zeitschr. Bd. 3. p. 298.

**) Ueber das Kieselfluorammonium und Kieselfluornickel von F. Stolba. Prag. Verlag der k. böhm. Gesellsch. der Wissensch. 1869. p. 13.

einigen Jahren über diesen Gegenstand Versuche angestellt und in deren Folge die befriedigenden Ergebnisse der Bestimmung des Natrons neben Ammon im Phosphorsalz angeführt*). Kleinere Mengen von Ammonsalzen äussern auch nach des Verf's. neuesten Versuchen keinen nachweislichen Einfluss auf jene Bestimmung der Alkalien, indem das Kieselfluorammonium, falls es auch in kleineren Mengen entstehen sollte, in dem verdünnten Weingeiste gelöst bleibt. Ausserdem ist die Löslichkeit des Salzes in der durch Kieselflusssäure gesäuerten Flüssigkeit bedeutend grösser. An diesem letzteren Umstande scheiterten selbst die Versuche des Verf's. das Ammon in den Ammoniumsalzen durch Kieselflusssäure und Alkohol niederzuschlagen und so als Kieselfluorverbindung zu bestimmen, indem er nur bei grossen Mengen von Ammonsalzen einen und zwar einen verhältnissmässig sehr unbedeutenden Niederschlag erhielt. Hingegen ist es bei Gegenwart von grösseren Mengen von Ammoniumsalzen nothwendig, dieselben bei den erwähnten Bestimmungen durch Erhitzen zu beseitigen, eine Maassregel, welche übrigens, wenn sie ohne Verlust an Alkali ausgeführt werden kann, auch bei Anwesenheit kleiner Mengen nicht schaden kann.

Zur Bestimmung und Trennung von Kalk, Baryt und Strontian. E. Fleischer**) empfiehlt für diesen Zweck die gefällten kohlensauren Salze, nachdem sie gewogen worden sind, in einem gemessenen überschüssigen Volumen Salzsäure von bekanntem Gehalt aufzulösen, den Ueberschuss der Säure maassanalytisch zu bestimmen, aus der neutralisirten Lösung den Baryt als chromsaures Salz zu fällen, den Betrag des letzteren mit Eisenvitriol maassanalytisch festzustellen und hierauf den Gehalt an Kalk und Strontian aus der Menge kohlensauren Baryts und der zum Auflösen der kohlensauren Salze verbrauchten Salzsäure, nach Abzug des auf den Baryt kommenden Antheils, zu berechnen.

Bezüglich der Fällung der kohlensauren Salze durch kohlensaures Ammon und Ammon, welche bekanntlich bei Gegenwart von Ammonsalzen nie ganz vollständig stattfindet, bemerkt der Verf., dass dieser Umstand nur dann eintrete, wenn die Säuren der Ammonsalze zu den stärkeren gehören (Salmiak, salpetersaures Ammon). Wenn dagegen von Ammonsalzen nur solche mit schwächeren Säuren, wie das essigsaure oder kohlensaure vorhanden seien, finde die Fällung so vollständig statt, dass

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 3. p. 307.

**) Chem. News. Bd. 19. p. 290.

im Filtrate weder Schwefelsäure noch oxalsaures Ammon Reactionen hervorriefen. Es genüge daher zur vollständigen Ausfällung der kohlensauren Salze der annähernd neutralen Lösung vor dem Zusatz des Fällungsmittels soviel essigsaures Natron hinzuzufügen, als nach ungefährer Schätzung den vorhandenen anderen Ammonsalzen entsprechend erscheinen würde, nach kurzer Digestion in der Wärme abkühlen zu lassen und zu filtriren. Die Digestion erscheine nicht unmittelbar nothwendig, allein es werde durch dieselbe der vorher voluminöse Niederschlag in einen körnigen verwandelt; dagegen sei es von Wichtigkeit vor dem Filtriren wieder abkühlen zu lassen, weil die kohlensauren alkalischen Erden in einer heissen Lösung von essigsaurem Ammon etwas löslich seien, wenn auch in weit geringerem Grade als in Chlorammoniumlösung. Empfehlenswerth erscheine auch ein gewisser Grad der Verdünnung des Ammonsalzes, höchstens dürfe die Flüssigkeit 1 Thl. Salz auf 20 Th. Wasser enthalten und es sei zweckmässig in der Art zu verfahren, dass man nach der Digestion die Masse mit einem dem ihrigen gleichen Volumen Wasser verdünne. Das essigsaure Natron könne auch durch das kohlensaure Salz ersetzt werden, jedoch sei, wenn Magnesia vorhanden, die Gegenwart eines Ammonsalzes mit einer stärkeren Säure als Kohlensäure erforderlich, wenn keine Magnesia mitgefällt werden soll. Auch für diesen Zweck sei ein Zusatz von essigsaurem Natron ganz besonders geeignet, weil das dadurch gebildete essigsaure Ammon die Fällung der Magnesia in höherem Grade verhindere als Salmiak.

Die Titrirung der salzsauren Lösung der kohlensauren Salze vollzieht der Verf., nachdem er gehörig mit Wasser verdünnt und die Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben hat, mit halb normaler Ammoniakflüssigkeit, vermischt hierauf die Lösung mit einer solchen von saurem chromsaurem Kali und Ammon im Ueberschuss und verfährt weiter, wie bereits oben im Wesentlichen mitgetheilt worden ist.

Sind nur Baryt und Kalk neben einander zu bestimmen, so fällt der Verf. entweder, namentlich bei Gegenwart von Magnesia, beide als kohlensaure Salze, um deren Gemenge sodann maassanalytisch zu analysiren, oder den Baryt als schwefelsaures, den Kalk als kohlensaures Salz, indem er die Lösung beider mit einer Mischung aus drei Theilen schwefelsauren und einem Theile kohlensauren Kalis digerirt, worauf er im getrockneten und nach dem Glühen gewogenen Niederschlage nur den kohlensauren Kalk maassanalytisch bestimmt.

Der Verf. empfiehlt die beschriebenen Methoden nicht nur wegen

ihrer raschen Ausführbarkeit, sondern auch weil sie bei der vollständigen Ausfällung aller Niederschläge*) durchaus befriedigende Resultate liefern; Zahlenbelege führt er jedoch nicht an.

Ueber Oudemans' Verfahren der maassanalytischen Bestimmung des Eisens. C. Balling**) hat über die Methode von A. C. Oudemans jun.***) zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens — directes Titriren durch Reduction des Chlorids mit unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart einer geringen Menge eines Kupferoxydsalzes und von Rhodankalium — seine Erfahrungen mitgetheilt, nach denen sich die Methode bei zahlreichen Versuchen bewährt hat. Zur Ergänzung der Angaben von Oudemans führt der Verf. an, dass die Kupfersalzlösung nur in sehr geringer Menge angewendet werden dürfe — 2, höchstens 3 Tropfen einer Lösung von 5 Grm. Kupfervitriol in ungef. 1/4 Liter Wasser, — weil bei einem grösseren Zusatz die zu titrirende Eisenlösung sehr bald trübe, der Verbrauch an Natronsalz zu gross und die Endreaction undeutlich werde. Ein kleiner Uebelstand erwachse der Probe dadurch, dass die anfangs dunkelroth gefärbte Flüssigkeit bei Zusatz der Natronsalzlösung in Folge der fortschreitenden Reduction eine rothgelbe Farbe annehme, und dass diese rothgelbe Flüssigkeit bei weiterem Zusatz des Reagens sehr rasch entfärbt werde, in Folge welches Umstandes der Punkt der endlichen Entfärbung leicht überschritten werden könne. Man soll deshalb bei Eintritt der rothgelben Farbe sehr behutsam mit dem Zusatz des unterschwefligsauren Natrons vorangehen und die Reduction durch mässiges Umschwenken des Kolbens, in welchem man titrirt, befördern, auch der Probe schliesslich einen schwach rothgelben Stich belassen, welcher nach kurzer Zeit verschwindet. Am besten sei es zur Vermeidung dieses Uebelstandes entweder eine schwächere Natronsalzlösung als zehntel — normale anzuwenden oder die erste Probe nach völliger Entfärbung als überschritten anzusehen und eine zweite Probe vorzunehmen, bei welcher leicht grössere Vorsicht gegen das Ende angewendet werden könne; man werde bei der ersten Probe fast stets einen zu reichlichen Verbrauch des unterschwefligsauren Salzes finden.

*) Vgl. jedoch auch über das Verhalten des chromsauren Baryts die weiter unten (Bestimmung des Chroms als chromsaurer Baryt) mitgetheilten Angaben von R. J. Richards.

**) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1869. Nr. 19 durch Dingler's polyt. Journ. Bd. 192. p. 410.

***) Diese Zeitschr. Bd. 6. p. 129.

In den seltensten Fällen fand der Verf. bei zwei bis drei nacheinander mit derselben Lösung vorgenommenen Versuchen genau übereinstimmende Mengen der Zehntel-Normallösung des Natronsalzes, die Ablesungen differirten um 0,1 bis 0,3, im Mittel um 0,2 CC., was 0,0011 Grm. Eisen, und bei Anwendung von 2 Grm. der zu untersuchenden Substanz 0,055 p. C. entspricht. Wenn nun ein solcher Fehler für die Probe selbst auch sehr unbedeutend erscheint, so fällt derselbe bei der Bestimmung des Titers des Natronsalzes um so mehr in's Gewicht, weshalb der Verf. für letzteren Zweck stets die Anwendung von Jodlösung empfiehlt.

Die Trennung des Nickeloxyduls von den Alkalien lässt sich nach F. Stolba*), da das Kieselfluornickel in einem 40procentigen Weingeist ziemlich löslich ist, die entsprechenden Verbindungen der Alkalimetalle dagegen unlöslich sind, durch Kieselflusssäure und Alkohol ausführen**). Als der Verf. gewogenen reinen Kali- und Natronsalzen reine Nickelsalze, wie das schwefelsaure, das salpetersaure Salz und das Chlorid zufügte, liess sich in dem Gemische die Gesammtmenge der vorhandenen Alkalien mit Genauigkeit bestimmen. Soll diese Methode bei Gegenwart von etwas grösseren Mengen freier Säure angewendet werden, so muss die letztere vorher beseitigt werden, was bei flüchtigen Säuren am besten durch Erhitzen geschieht.

Löthrohrreaction des Thalliums. H. C. Sorby***) theilt mit, dass wenn man die klare, farblose Perle, welche die Thalliumoxyde beim Schmelzen mit Borax liefern, einige Zeit in einer weit unter der Rothgluth liegenden Temperatur hält, die Oberfläche derselben sich tief braun färbt von gebildetem Oxyd, welches in höherer Temperatur unter Entwickelung kleiner Blasen von Sauerstoff wieder zu Oxydul wird, aufs Neue eine farblose Perle bildend.

Zu den Reactionen auf Kupfer. Ed. Schaer†) hat Mittheilungen über den Grad der Empfindlichkeit der Reaction auf Kupferoxyd mit Guajactinctur bei Gegenwart von Blausäure gemacht††). Während Ammon

---

*) In der S. 96 angeführten Abhandlung p. 21.

**) Diese Zeitschr. Bd. 3 p. 298.

***) Chem. News. Bd. 19. p. 309.

†) Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1868. p. 133.

††) Diese Zeitschr. Bd. 8 p. 67.

in einer Flüssigkeit mit $^1/_{40}$ pC. Kupfersalz die bekannte lasurblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks nicht mehr hervorbringt, zeigt eine Lösung mit $^1/_{5000}$ p. C. schwefelsauren Kupferoxyds die blaue Färbung bei Zusatz von etwas verdünnter Blausäure und Guajactinctur noch sehr deutlich, so dass diese Reaction auch da das Metall noch nachweist, wo z. B. Schwefelwasserstoff und Ferrocyankalium keine Färbung mehr hervorbringen.

Nach A. Aé*) ist es besonders empfehlenswerth bei Ausführung der in Rede stehenden Reaction dem betreffenden Gemisch einige Tropfen Chloroform zuzusetzen, schwach umzuschütteln und absitzen zu lassen, weil alsdann das Chloroform, selbst in äusserst verdünnten Flüssigkeiten, in denen man an und für sich nur bei grosser Uebung eine Farbenveränderung wahrnehmen kann, eine intensiv blaue Färbung annimmt. Die Blausäurelösung kann man in Form von Kirschlorbeerwasser, nach R. Böttger auch in Form von Bittermandelwasser anwenden. Einige Tropfen genügen, von der Guajactinctur ein Tropfen. Schwefelkohlenstoff, statt des Chloroforms in Anwendung gebracht, gibt, wie R. Böttger noch anführt, nicht jene auffallende Reaction.

Blausäure soll sich andererseits nach Schaer durch die Reaction noch bei $^1/_{6000}$ p. C. nachweisen lassen, so dass die Reaction für diesen Zweck fast eben so empfindlich erscheint wie die von Schönbein**) angegebene mit Wasserstoffsuperoxyd und Blutkörperchen.

Zur Bestimmung des Kupfers in Kupferkiesen. F. P. Pearson***) empfiehlt für diesen Zweck die Auflösung des Erzes nach dem von F. H. Storer†) vorgeschlagenen Verfahren unter Anwendung von chlorsaurem Kali und Salpetersäure. Von einem ca. 18 pC. Kupfer enthaltenden Kies wendet der Verf. 5 Grm. an und einen kleinen Theelöffel voll (small teaspoonful) chlorsaures Kali, sodann von der gewöhnlichen starken Salpetersäure etwas mehr als nöthig, um das Erzpulver vollständig zu bedecken. Die Erhitzung geschieht im Wasserbad, wobei in kurzen Intervallen noch mehr chlorsaures Kali in kleinen Quantitäten zugefügt und erforderlichen Falls auch die verdampfende Säure erneuert wird,

*) Polyt. Notizbl. Bd. 24. p. 239.

**) Repertor. f. Pharm. Bd. 16. p. 605. Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 394.

***) American. Journ. of scienc. [II] Bd. 45 p. 191.

†) Vgl. p. 71.

bis kein freier Schwefel mehr wahrgenommen werden kann. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird sie mit einer Menge starker Salzsäure vermischt, welche etwas mehr beträgt als die zuerst angewandte Salpetersäure und hierauf zur Abscheidung der Kieselsäure in der gewöhnlichen Weise zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt und ohne zu filtriren in ein Becherglas gebracht, die Flüssigkeit fast zum Kochen erhitzt, zur Zerstörung etwa noch vorhandener Salpetersäure mit ungefähr 25 CC. einer starken, mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt und vier oder fünf Minuten in jener Temperatur erhalten. Wenn es nöthig ist, soll mit allmählichem Zusatz des Eisensalzes fortgefahren werden, bis die Flüssigkeit dunkelbraun, fast schwarz, erscheint und kein Gas mehr entwickelt wird. Um sich zu vergewissern, dass alle Salpetersäure reducirt worden ist, prüft der Verf. einen Tropfen der Lösung auf einem Porcellanteller mit Ferridcyankalium, schlägt dann aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupfer metallisch mit einem Eisenblech nieder, glüht es in einem Porcellantiegel im Wasserstoffstrom und wägt es.

Bei dem beschriebenen Verfahren geht aller Schwefel des Erzes in Lösung und es wird kein Theil desselben, in welchen sich Partikelchen des Minerals einhüllen und der Zersetzung entgehen könnten, ungelöst abgeschieden, wie solches bei der Anwendung von Königswasser oder von chlorsaurem Kali und Salzsäure vorkommt.

Zur Trennung des Kupfers vom Eisen. Lecoq de Boisbaudran hat, wie wir bereits früher*) berichteten, zur quantitativen Bestimmung des Kupfers dessen Abscheidung durch den galvanischen Strom empfohlen, damals aber bemerkt, dass die Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxydul die Genauigkeit der Methode beeinträchtige, weil das am positiven Pol gebildete Oxydsalz in saurer Lösung das Kupfer rasch angreife. Neuerdings hat derselbe**) nun eine Abänderung des Verfahrens beschrieben, welche diesen Uebelstand dadurch zu beseitigen bestimmt ist, dass das Kupfer nach der Reduction möglichst rasch von der oxydirenden Flüssigkeit befreit wird, indem man letztere noch während des Durchganges des Stromes durch eine heberartige Vorrichtung abzieht, so lange das Kupfer noch stark polarisirt und dadurch vor der Einwirkung

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 7 p. 253.

**) Bullet. mens. de la soc. chim. de Paris 1869. p. 35.

der Eisenoxydsalzlösung geschützt sei. Die positive Electrode wird hierbei dem Boden des Platintiegels, welcher die negative bildet, bis auf eine geringe Entfernung genähert, so dass der Strom auch während des Abziehens der Flüssigkeit fortdauert. Das Metall wird alsdann ohne Unterbrechung des Stromes mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, letztere abermals abgezogen und diese Behandlung, so oft erforderlich, wiederholt. Zuletzt wird mit kochendem Wasser ausgewaschen. Wenn die Menge des vorhandenen Eisensalzes mässig ist, lieferte dies modificirte Verfahren genaue Resultate; bei stark vorherrschendem Eisensalz vermag es jedoch ohne Weiteres geringe Verluste auch nicht zu verhindern, wie aus folgenden Resultaten von Analysen hervorgeht:

Kupfervitriol	0,5364 Grm.,	gefundenes	Kupfer	0,1362	Grm.
Eisenvitriol	0,1541 «	berechnetes	«	0,1364	«
			Verlust	0,0002	Grm.
Kupfervitriol	0,0852 Grm.,	gefundenes	Kupfer	0,0209	Grm.
Eisenvitriol	1,5879 «	berechnetes	«	0,0217	«
			Verlust	0,0008	Grm.
Kupfervitriol	0,1265 Grm.,	gefundenes	Kupfer	0,0316	Grm.
Eisenvitriol	0,7107 «	berechnetes	«	0,0322	«
			Verlust	0,0006	Grm.
Kupfervitriol	0,4706 Grm.,	gefundenes	Kupfer	0,1192	Grm.
Eisenvitriol	0,4795 «	berechnetes	«	0,1197	«
			Verlust	0,0005	Grm.

Der Verf. hat sich nun weiter bemüht die Beziehungen auszumitteln, in welchen der Verlust an Kupfer zu der Menge des Eisensalzes steht, indem er sich, um den Einfluss der Menge des Kupfersalzes zu eliminiren, stets desselben Platintiegels bediente, an dessen Wand das Kupfer sich abschied, und mit demselben Quantum Flüssigkeit arbeitete, so dass das ausgefällte Metall stets dieselbe Oberfläche besass, in welchem Falle der stattfindende Verlust lediglich eine Function der Zusammensetzung der Flüssigkeit sein musste. Es ergab sich, dass der Verlust der Quadratwurzel aus der Menge des Eisensalzes proportional sei. Bei der Vorrichtung des Verfs.*) fanden sich:

*) Der Tiegel des Verfassers war von hoher Form, fasste 21 CC. und war jedesmal zur Hälfte angefüllt.

für 0,02	Grm.	FeO,	SO_3 +	7 HO	0,0001	Grm.	Kupferverlust,
0,08	«	«	«	«	0,0002	«	«
0,18	«	«	«	«	0,0003	«	«
0,32	«	«	«	«	0,0004	«	«
0,50	«	«	«	«	0,0005	«	«
0,71	«	«	«	«	0,0006	«	«
0,97	«	«	«	«	0,0007	«	«
1,27	«	«	«	«	0,0008	«	«
1,60	«	«	«	«	0,0009	«	«
1,98	«	«	«	«	0,0010	«	«

Für den Fall, dass die Menge des Eisensalzes bekannt ist, könnte sich hiernach eine Correction anbringen lassen, wie man z. B. bei den angeführten Resultaten von Analysen durch eine solche Correction mit der Theorie fast vollständig übereinstimmende Zahlen erhält:

Gefunden	0,1362	0,0209	0,0316	0,1192	Grm.
Correction	0,0003	0,0009	0,0006	0,0005	«
	0,1365	0,0218	0,0322	0,1197	
Theorie	0,1364	0,0217	0,0322	0,1197.	

Der Verf. benutzt zur Erzeugung des galvanischen Stromes 3 Bunsen'sche Elemente mittlerer Grösse von schwacher Ladung. Der Strom muss im Ganzen etwa 5 Stunden lang einwirken, einschliesslich der Zeit von ungefähr einer Stunde, während welcher der Strom durch das angesäuerte Wasser geleitet werden soll, das nach dem Abziehen der ursprünglichen Lösung auf das Kupfer gegossen wird.

Der Verf. berichtigt bei dieser Gelegenheit eine in der oben citirten Abhandlung gemachte Angabe, wonach die Gegenwart von Metallen, wie Nickel, Cadmium und Zink etc. ohne Einfluss auf das Resultat sei, indem diese Metalle nicht in den geringsten Mengen mit ausgefällt werden sollten. Es kann nämlich bei Vernachlässigung gewisser Vorsichtsmaassregeln, z. B. bei Anwendung eines zu starken Stromes, vorkommen, dass Spuren jener Metalle, namentlich des Nickels, reducirt werden, in welchem Falle die abgeschiedene Kupferschicht eine ins Graue spielende Farbe annimmt. Es lässt sich jedoch dieses zweite Metall von dem Kupfer leicht entfernen, wenn man, wie angegeben, wäscht, dann den Tiegel mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser anfüllt, den Strom einige Augenblicke in der von der früheren entgegengesetzten Richtung hindurchleitet, sobald die Metalle sich aufgelöst haben, den Strom in der früheren Richtung wieder herstellt und den Versuch, wie angegeben,

zu Ende führt, — die Waschwasser jedoch den früher erhaltenen zufügt. Mit diesem Kunstgriff gelingt die Trennung noch bei Gegenwart sehr bedeutender Nickelmengen, ohne denselben jedoch nur dann, wenn nicht mehr als $^1/_9$ des Gewichtes der Flüssigkeit an (krystallwasserhaltigem) schwefelsaurem Nickeloxydul vorhanden ist.

Zur Nachweisung des Arseniks empfehlen Donny und Lyuch*) die Abscheidung desselben mit Hülfe des galvanischen Stromes, wobei es sich, wenn die Electroden aus Platin bestehen, am negativen Pol als schwarzes Pulver absetzt, während sich ein anderer Theil desselben als Arsenikwasserstoffgas verflüchtigt.

Ueber ein neues Reagens auf Arsen und die Bereitung arsenfreier Salzsäure. A. Bettendorff**) beobachtete, dass eine Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure in rauchender Salzsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür ebenfalls in rauchender Salzsäure einen braunen, voluminösen, sich rasch absetzenden Niederschlag von zinnhaltigem Arsen erzeugt, der nach dem Abfiltriren, Auswaschen — zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser — Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ein graues Pulver darstellt. Beim Reiben im Achatmörser nahm letzteres Metallglanz an und beim Erhitzen verflüchtigte es sich unter Zurücklassung von Zinnoxyd. Zum Zwecke der Analyse wurde die Substanz im Porcellanschiffchen im Kohlensäurestrom zur Verflüchtigung des Arsens erhitzt, wobei die aus arseniger Säure dargestellten Proben 98,46 und 98,56, die aus Arsensäure 96,30 und 96,29 und die aus arsensaurer Ammonmagnesia 95,86 pC. Arsen ergaben. Frei von Zinn konnte der Verf. den Niederschlag nicht erhalten.

In einer wässerigen Lösung von arseniger Säure oder von Arsensäure entsteht durch Zinnchlorür bekanntlich kein Niederschlag, fügt man indessen soviel concentrirte Salzsäure hinzu, dass die Mischung schwach raucht, so tritt Fällung ein. In welcher Weise überhaupt der Eintritt der Reaction von der Stärke der Salzsäure abhängt, zeigt folgende Uebersicht: Das Reagens erzeugte in arsenhaltiger Salzäure bei einem spec. Gew. der letzteren

---

*) Bull. de l'ac. roy. de Belgique Bd. 25. p. 192 durch Journ. de pharm. et de chim. [IV] Bd. 9. p. 397.

**) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 5. p. 492.

von 1,182 sofortige Fällung,
« 1,135 ebenfalls,
« 1,123 vollständige Fällung nach einigen Minuten,
« 1,115 unvollständige Fällung nach längerer Zeit,
« 1,100 keinen Niederschlag.

Da man eine Auflösung von arseniger Säure in concentrirter Salzsäure als eine solche von Chlorarsen in Salzsäure betrachten kann, so scheint die Reaction nur zwischen Chlorarsen und Zinnchlorür stattzufinden und eine Salzsäure von 1,115 spec. Gew. die arsenige Säure zum Theil als Chlorarsen, eine Säure von 1,100 spec. Gew. dagegen nur unverändert als solche aufzulösen.

Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit der Reaction zu erhalten, löste der Verf. 0,0633 Grm. arsensaure Ammonmagnesia in 25 CC. reiner Salzsäure von 1,185 spec. Gew., verdünnte von dieser Lösung je 1 CC., 0,001 Grm. Arsen enthaltend, mit derselben Salzsäure in der Weise, wie es in nachstehender Uebersicht angegeben ist, und verwandte immer die ganze Flüssigkeitsmenge zur Reaction. Zinnchlorür gab dabei in

1 CC. der Lösung . . . . sofortige Fällung,
1 « « « + 50 CC. Salzsäure Fällung nach 5 Minuten
1 « « « + 100 « « « « 8 «
1 « « « + 200 « « « « 12 «
1 « « « + 400 « « « « 20 «

Die letzte Verdünnung entspricht einem Gehalt von $\frac{1}{475000}$ des ganzen Gewichtes der Mischung an Arsen. Mit Lösungen, welche 0,002 Arsen im CC. enthielten, konnte der Verf. dasselbe noch auf das Bestimmteste mit Zinnchlorür nachweisen, wenn er die Verdünnung bis zu $\frac{1}{1000000}$ steigerte.

Auf Antimonverbindungen wirkt Zinnchlorür unter den angegebenen Umständen, selbst beim Erwärmen, nicht ein, so dass die Reaction sehr vortheilhaft zur Erkennung des Arsens neben Antimon Anwendung finden kann, wenn man nur dafür sorgt, dass die zu prüfende Lösung möglichst mit Salzsäure gesättigt ist. Wenn man in käuflichem Antimon z. B. Arsen aufsuchen will, so oxydirt man dasselbe mit Salpetersäure, entfernt die überschüssige Salpetersäure vollständig durch Verdampfen, löst den Rückstand in einem vorkorkten Probircylinder in möglichst starker Salzsäure

und fügt festes Zinnchlorür oder eine mit Salzsäuregas gesättigte Lösung desselben hinzu. Gegenwart von Schwefelsäure oper Weinsäure verhindert die Reaction nicht. In Brechweinstein, welcher für arsenfrei galt, hat der Verf. oft einen sehr deutlichen Gehalt an Arsen nach dem in Rede stehenden Verfahren nachweisen können und er hält die Reaction gerade zur schnellen und sicheren Erkennung des Arsens neben Antimon für besonders geeignet.

Ausserdem schlägt der Verf. vor die grosse Empfindlichkeit des Chlorarsens gegen Zinnchlorür zur Darstellung einer arsen- und zugleich chlorfreien Salzsäure zu benutzen. Als er 421 Grm. roher Salzsäure von 1,164 spec. Gew. mit rauchender Zinnchlorürlösung vermischte, den Niederschlag nach Verlauf von 24 Stunden abfiltrirte und die Salzsäure aus einer Retorte destillirte, wobei nach dem Uebergange des ersten Zehntels (welches merkwürdigerweise einen Stich ins Gelbe hatte, nach Verlauf einiger Stunden jedoch vollkommen farblos erschien) die Vorlage gewechselt und fast zur Trockne destillirt wurde, gewann er eine Salzsäure, welche, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nicht die geringste Trübung zeigte und im Marsh'schen Apparat keinen Anflug von Arsen bildete. Der Niederschlag lieferte 0,2554 Grm. arsensaure Ammonmagnesia, 0,02 pC. Arsen entsprechend.

Zur Trennung des Antimons vom Zinn. Die bekannte Thatsache,*) dass bei der Trennung des Antimons vom Zinn nach Ch. Tookey's**) Methode der Ausfällung des ersteren durch Eisen aus der Lösung beider Metalle oft ungenaue Resultate erhalten werden, erklärt Attfield***) dadurch, dass sich trotz der Gegenwart des Zinnchlorürs durch den Einfluss der Luft Eisenchlorid bilde und dieses Antimon auflöse, wobei es wieder in Chlorür übergehe, und führt zum Beweise dafür einen Versuch an, bei welchem er annähernd gleiche Mengen einer Chlorantimonlösung, die mit Eisen und Salzsäure erwärmt worden waren, nach der vollständigen Auflösung des Eisens, einerseits in einem offenen Becherglase an der Luft stehen liess und andererseits in einer Flasche luftdicht einschloss. An dem ausgefällten Antimon in dem Becherglase beobachtete er schon nach 24 Stunden eine Verminderung und nach 48 Stunden war es voll-

*) Diese Zeitschr. Bd. 4. p. 440.
**) Journ. of the chem. soc. Bd. 15. p. 462.
***) Pharmaceutical Journal [II] Bd. 10. p. 512.

ständig aufgelöst, während an dem Antimon in der Flasche eine Verminderung nicht beobachtet, auch in der darüber stehenden Lösung nichts von demselben aufgefunden werden konnte. Als der Verf. fein gepulvertes Antimon des Handels mit einer Lösung von Eisenchlorid digerirte, trat eine langsame Reduction des letzteren und eine Auflösung von Antimon ein. — Der Verf. empfiehlt hiernach bei der Bestimmung des Antimons nach dem in Rede stehenden Verfahren, möglichst für Ausschluss der Luft zu sorgen, was übrigens auch schon nach den bisherigen Erfahrungen rathsam erschien.

Bestimmung des Chroms als chromsaurer Baryt. A. H. Pearson*) hat das schon vor längerer Zeit von F. H. Storer angegebene Verfahren zur Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure mit Hülfe eines Gemisches von chlorsaurem Kali und Salpetersäure**) bei der quantitativen Bestimmung des Chroms angewandt. Alles Chrom in einem halben Gramm Chromoxydhydrats oder eines Chromoxydsalzes wird dadurch in wenigen Augenblicken in Chromsäure verwandelt, und selbst so schwer aufschliessbare Verbindungen wie Chromeisenstein oder heftig geglühtes Chromoxyd können in kürzerer Zeit oxydirt werden, als durch den gewöhnlich ausgeführten Schmelzprocess. Die Chromsäure lässt sich dann sehr gut in Form ihres Barytsalzes bestimmen, wenn man dasselbe, nachdem es niedergeschlagen worden ist, einige Zeit (zwölf Stunden) stehen lässt, (sonst geht es leicht durch die Filterporen) und zur Entfernung von allem salpetersauren Baryt oder allem Chlorbaryum mit essigsaurem Ammon oder mit einem anderen Salz, in welchem es unlöslich ist, auswäscht.

Der Verf. führt mehrere Zahlenbelege für seine Methode an:

0,102 Grm. eines im Platintiegel heftig geglühten Chromoxyds erforderten eine halbe Stunde Zeit zur Auflösung. Die saure Lösung wurde verdünnt, mit Ammon neutralisirt, sodann wieder mit Essigsäure schwach angesäuert, und mit Chlorbaryum gefällt. Erhalten wurden 0,336 Grm. chromsaurer Baryt, entsprechend 68,31 anstatt 68,62 pC. Chrom.

0,11 Grm. bei 115^0 getrockneten Chromoxydhydrats, entsprechend 0,0688 Grm. Oxyd, wurden in weniger als fünf Minuten vollständig oxydirt. An chromsaurem Baryt wurden 0,2286 Grm. erhalten, ent-

*) American. Journ. of scienc. [II] Bd. 45 p. 298.

**) Vgl. p. 71.

sprechend 68,65 pC. Chrom, auf das wasserfreie Oxyd bezogen, anstatt 68,62 pC. Aehnliche Resultate ergaben sich, wenn dem Hydrat noch die salpetersauren Salze von Magnesia oder von Thonerde — erhalten durch Auflösen des kohlensauren Salzes, beziehungsweise des Oxydhydrats in Salpetersäure — beigemischt wurden.

Als eine kleine Quantität Chromeisenstein im fein gepulverten Zustande mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure eine halbe Stunde lang behandelt worden war und der dabei ungelöst gebliebene Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen wurde, ergab sich eine Schmelze, deren mit kochendem Wasser hergestellter Auszug keine Reaction auf Chrom mehr erzeugte.

Die Anwendung des essigsauren Ammons beim Auswaschen des Niederschlags von chromsaurem Baryt hat nicht nur den Zweck, den Niederschlag vollständig von mitniedergerissenem Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt zu befreien, sondern auch die theilweise Auflösung des chromsauren Baryts zu verhindern, welche nach directen von R. H. Richards*) in Storers Laboratorium ausgeführten Versuchen stets eintritt, wenn reines Wasser zum Auswaschen angewandt wird. Im letzteren Falle läuft die Flüssigkeit von einem gewissen Puncte ab gelb gefärbt durch das Filter und liefert beim Abdampfen einen gelben Rückstand, sowie mit essigsaurem Bleioxyd einen hellgelben Niederschlag. In Salzlösungen dagegen ist der chromsaure Baryt unlöslich.

Um auszumitteln, welche Substanzen sich beim Auswaschen am besten eignen würden, einerseits zur Verhütung der theilweisen Wiederauflösung des chromsauren Baryts und andererseits zur Entfernung der schwer auszuwaschenden Salze, welche mit demselben niederfallen könnten, hat A. H. Pearson**) noch eine annähernde Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse von salpetersaurem Baryt, Chlorbaryum, überchlorsaurem Kali und chlorsaurem Kali in verschiedenen Substanzen (Salzen, Säuren, Zucker etc.) ausgeführt, über deren Resultate wir auf die Originalabhandlung verweisen.

---

*) American. Journ. of scienc. [II] Bd. 45. p. 200.
**) Americ. Journ. of scienc. [II] Bd. 45 p. 202.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Pikrinsäure in ihrem Verhalten zu den Alkaloïden. Hager*) hat in der Pikrinsäure ein Fällungsmittel für Alkaloïde gefunden, welches zugleich für viele ein äusserst empfindliches Reagens ist und sich vielleicht auch zur Trennung einiger derselben benutzen lässt. Die Pikrinsäure hat ferner den besonderen Vortheil, dass man damit die Alkaloïde aus ihrer stark schwefelsauren Lösung fällen kann, und in einigen Fällen so vollständig, dass nach der Fällung des gelben Pikrinats die Flüssigkeit nur die freie Schwefelsäure nebst dem Ueberschuss des Reagens enthält. — Das Vegetabil wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt oder ausgekocht und das erkaltete Filtrat mit einer kalt gesättigten wässerigen Lösung der Pikrinsäure in reichlichem Ueberschuss versetzt. Nicht gefällt werden z. B. Atropin (englisches), Morphin, Pseudomorphin, Caffeïn und alle Glycoside.

Gefällt werden: Brucin, Strychnin, Veratrin, Chinin, Chinidin, Cinchonin, (Chinoidin), die meisten übrigen Opiumalkaloïde, Aconitin? etc. — Aus den nicht sauren und nicht zu verdünnten Lösungen des Morphins und Atropins findet auf Zusatz des Reagens eine Fällung statt, doch ist der Niederschlag leicht löslich in Wasser, so dass er bei der Verdünnung schnell verschwindet.

Ein Reagens das englische Atropin von dem deutschen zu unterscheiden. Hager**) wendet hierzu die Pikrinsäure an, welche in gesättigter wässeriger Lösung, die mit Schwefelsäure angesäuerte wässerige Lösung des Atropins nicht trübt, noch weniger fällt. Man gibt in ein Reagensglas circa 0,01 Grm. des Atropins oder des Atropinsulfats, 5 bis 10 Grm. Wasser, 5—10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und dann einen Ueberschuss einer kalt gesättigten wässerigen Pikrinsäurelösung. Bei dieser Behandlung bleibt das gute englische Präparat klar, während das deutsche eine starke Fällung gibt.

---

*) Pharm. Centralhalle 1869. p. 131.

**) Pharm. Centralhalle 1869. p. 130.

Neue Reaction auf Brucin. Versetzt man nach Stanislas Cotton*) eine auf 40—50° C. erwärmte Lösung von Brucin in Salpetersäure mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Schwefelwasserstoff — Schwefelnatrium, so nimmt die Mischung zuerst eine violette Färbung an, die später in Grün übergeht. Da Morphium diese Reaction unter den angegebenen Bedingungen nicht gibt, so kann dieselbe zur Unterscheidung dieser beiden Alkaloïde dienen, denn ausser der violetten Färbung, welche bekanntlich mit den meisten reducirend wirkenden Körpern (Sulfiden, alkalischen Hyposulfiten, Zinnchlorür etc.) entsteht, erhält man hier noch eine grün gefärbte Lösung, die folgende Eigenschaften hat: Die Farbe ist die des käuflichen Aldehyds; Alkalien verändern sie nicht. Verdünnte Säuren verwandeln die Farbe unter Entbindung von Schwefelwasserstoff in Rosa. Nach 1 — 2 Tagen verschwindet die grüne Farbe unter Hinterlassung eines grünlichen Niederschlags. Führt man die Reaction richtig aus, so reichen nach Cotton 0,002 Grm. Brucin hin, um 1/2 Liter Wasser deutlich zu färben.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Methode zur Bestimmung des Gehaltes der Flechten an farbstoffgebenden Bestandtheilen. Schon im Jahre 1846 hat Stenhouse**) zwei Methoden angegeben, den Gehalt der Flechten an farbstoffgebenden Bestandtheilen zu bestimmen. Das eine Verfahren bestand darin, die Flechte mit Kalkmilch auszuziehen, mit Essigsäure zu fällen, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu sammeln, ihn bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen und dann zu wägen. Allein wie Stenhouse selbst einräumt, ist das Verfahren langwierig und nur für Chemiker leicht auszuführen. Das andere Verfahren beruht auf der Anwendung einer Normallösung von unterchlorigsaurem Calcium. Zu diesem Zweck wird eine beliebige Menge der Flechte, z. B. 100 Grains, in sehr kleine Stücke zerschnitten und mit Kalkmilch macerirt, bis alle farbstoffgebenden Bestandtheile ausgezogen sind. Drei bis vier Macerationen sind hierfür ganz hinreichend, wenn die Flechte hinlänglich zerkleinert war. Die klaren Flüssigkeiten sind zu filtriren und mit einander zu mischen. Die Chlorkalklösung wird aus der Bürette zugesetzt; sobald diese mit dem Kalkauszug aus der Flechte in Berührung kommt, tritt eine blutrothe

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1869. p. 18.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 149. p. 295.

Färbung ein, welche 1 oder 2 Minuten später verschwindet und einer tiefgelben Platz macht. Man fährt mit dem Zusatz der Chlorkalklösung unter sorgfältigem Umrühren so lange fort, als noch die Rothfärbung eintritt, denn diese zeigt an, dass der Kalkauszug noch unoxydirte farbstoffgebende Substanz enthält. Gegen das Ende der Operation setzt man die Chlorkalklösung vorsichtig und nur tropfenweise unter sorgfältigem Umrühren zu. Man hat dann nur zu notiren, wie viel Volumtheile der Chlorkalklösung zur Zerstörung der farbstoffgebenden Substanzen in dem Kalkauszug verbraucht wurden, um den Gehalt an diesen Substanzen zu bestimmen. Jetzt schlägt Stenhouse folgendes verbessertes Verfahren vor. — 100 Grains der Flechte werden mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron macerirt; zwei Behandlungen sind hinreichend dazu, um den ganzen Gehalt an farbstoffgebenden Stoffen auszuziehen. Die Titrirung wird dann anstatt mit Chlorkalk mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron ausgeführt, welches den Vortheil hat, dass die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt und keine Trübung von kohlensaurem Kalk die Endreaction stört.

Ueber die Untersuchung des Weins auf Gallisirung und über die Bestimmung des Krümelzuckers im Allgemeinen. Schubert*) bespricht zunächst die verschiedenen Methoden, welche in Vorschlag gekommen sind, um einen gallisirten Wein von einem Naturwein zu unterscheiden, kommt jedoch wie auch Andere zu dem Schluss, dass der Chemie nur sehr wenige und noch dazu sehr trügerische Mittel zu Gebote stehen, wenn es sich darum handelt, einen genau nach Gall's Vorschrift verbesserten Wein als solchen zu erkennen. Die einzige Veränderung des Weins durch die Gallisirung besteht nach Schubert darin, dass durch die Verdünnung mit Wasser ausser der Säure auch alle übrigen festen Bestandtheile, also der gesammte Extractgehalt des Weins vermindert wird, und wenn auch die Säure in zu grosser Menge vorhanden war und jetzt auf ein Normalmaass reducirt ist, so ist das nicht derselbe Fall mit dem Extractgehalt; er war nicht wie die Säure in Uebermaass vorhanden und ist jetzt unter das Normalmaass vermindert. Dies allein bildet die verwundbare Seite der Gallisirung und von dieser muss sie von der chemischen Untersuchung angegriffen werden. Man vergleicht den Extractgehalt mit dem der Sorte, für welche der fragliche Wein ausgegeben wird. Steht eine solche Probe nicht zu Gebot, so bietet doch die ein-

*) Verhandlungen der phys.-med. Gesellsch. in Würzburg. N. F. Bd. 1. p. 184.

schlägige Literatur eine so grosse Zahl von Weinanalysen, dass es nicht schwer sein wird, eine Reihe ähnlicher Sorten darunter zu finden, mit deren durchschnittlichem Extractgehalt man den des untersuchten Weines vergleichen könnte. Im ersten Falle ergibt sich eine vorhandene Verdünnung mit Gewissheit, im zweiten Falle wenigstens mit Wahrscheinlichkeit, mag nun der Säuregehalt eben so klein wie der Extractgehalt oder normal sein. Nur würde das Erstere noch zur weiteren Bestätigung dienen.

Da nun die Verdünnung des Weins auch zugleich den Weingeistgehalt vermindert, so muss die Untersuchung einen ungewöhnlich geringen Weingeistgehalt ergeben. Zeigt sich derselbe normal oder noch grösser als normal, so muss der Weingeist künstlich ergänzt worden sein. Es bleibt jedoch noch unentschieden, ob dies durch Zusatz von Weingeist oder Zucker geschehen ist. Indessen ist die Entscheidung dieser Frage ohne Belang, weil das Strafmaass für beide Fälle dasselbe bleibt.

Die Bestimmung des Zuckers hat im Allgemeinen keine Schwierigkeiten, doch können solche unter Umständen auftreten und so auch beim Wein. Aus demselben Grunde müssen wir zuvor die Substanz etwas genauer betrachten, welche den Zucker im Wein begleitet und die man für einen eigenthümlichen Stoff gehalten hat. —

Man hat gefunden, dass die erwähnte Substanz darin mit Dextrin übereinstimme, dass sie sich durch Schwefelsäure in Zucker umwandle und Kupferoxyd reducire, sich darin aber davon unterscheide, dass sie nicht von Jod geröthet werde. Der letztere Vergleich ist jedoch offenbar nicht mit reinem Dextrin vorgenommen worden, da dieses von Jod selbst nicht geröthet wird.

Sch. hat verschiedene Sorten Dextrin mit Jod geprüft, welche sämmtlich aus Stärkmehl dargestellt waren, und hat gefunden, dass Röthung durch Jod nur bei unvollkommener Umwandlung des Stärkmehls in Dextrin eintritt. Das gewöhnliche käufliche Dextrin, welches man durch schwaches Rösten von Stärkmehl mit etwas Salpetersäure erhält, zeigte diese Röthung mit Jod deutlich, stark geröstetes Stärkmehl, wie es unter dem Namen Leiogomme vorkommt, nur wenig, und mit Schwefelsäure dargestelltes Dextrin wird durch Jod gar nicht verändert. Nur durch überschüssiges Jod wird es, wie organische Körper überhaupt, gelb bis gelbbraun gefärbt.

Das Dextrin des Weins wird durch Jod kaum merklich gefärbt. Trotzdem scheint es nicht als reines Dextrin betrachtet werden zu dürfen.

Stärkmehl wird bekanntlich von Barytwasser weiss gefällt, reines Dextrin aber nicht. Von den drei genannten Sorten desselben wurden zwei von Barytwasser gefällt, das mit Schwefelsäure bereitete jedoch nicht. Nur dieses war sonach als reines Dextrin zu betrachten, die beiden anderen aber als unvollkommen in Dextrin umgewandeltes Stärkmehl. Nessler*) erhielt in Wein, welchen er mit Kalk neutralisirt und mit Weingeist gefällt hatte, durch Barytwasser einen Niederschlag. Sch. fand, dass das isolirte Weindextrin diesen Niederschlag bildet. Man muss also diese Fällung im Wein seinem Dextrin und nicht seinem Zuckergehalt zuschreiben, da der Traubenzucker von Barytwasser nicht gefällt wird. Sch. fand sogar, dass der Barytniederschlag aus unreinem Dextrin durch eine gewisse Menge von Zucker wieder aufgelöst wird.**) Da nun das Dextrin des Weins durch Barytwasser gefällt wird, so ist es nicht als vollkommen rein zu betrachten, es enthält noch unvollständig umgewandelte Stärkmehlsubstanz und ist also jedenfalls aus Stärkmehl entstanden.

In welchem Theile der Weinpflanze das hiefür verwendete Stärkmehl aufgespeichert ist, welches das Dextrin des Traubensaftes und vielleicht auch dessen Zucker bildet, dies lässt sich vorläufig nicht angeben. Uebrigens ist der Stärkmehlgehalt des Holzes anderer Holzgewächse zur Winterzeit bekannt, welcher im Frühling als Dextrin und Zucker in den Saft übergeht.

Allein das Stärkmehl kommt auch in den zuckerhaltigen Früchten selbst vor, obgleich es von Berzelius in Abrede gestellt wurde. Die erste Beobachtung wurde schon im Jahre 1820 von Meyer in Heilbronn***) mitgetheilt, welcher eine Quantität von 7 Unzen Stärkmehl aus der Hefe von Aepfelmost erhielt. Lange danach, nämlich 1843, gab Döbereiner†) an, das Stärkmehl als Hauptbestandtheil halb- und unreifer Aepfel und Birnen gefunden zu haben. Sch. untersuchte Aepfel in den verschiedensten Stadien der Entwickelung ohne Resultat, bis er endlich im September bei den meisten Winteräpfeln und Birnen eine sehr starke Jodreaction erhielt, die aber Mitte October schon wieder verschwunden war. Das Stärkmehl bildet also jedenfalls in einer gewissen Periode einen Bestandtheil der süssen Früchte, liefert wahrscheinlich das

*) Nessler, der Wein, 2. unver. Aufl. 1866.
**) Dasselbe fand Sch. bei dem Niederschlag mit basisch-essigsaurem Bleioxyd.
***) Buchner, Repertorium der Pharmacie 8. S. 210.
†) Erdmannn, Journ. f. prakt. Chemie Bd. 28. S. 1167.

vorfindliche Dextrin und dieses dann vermuthlich auch den Zucker, und ist offenbar nur wegen seines vorübergehenden Auftretens häufig übersehen worden.

Um nun wieder auf den Nachweis eines Zuckerzusatzes zum Wein zurückzukommen, so ist hier vor Allem die Frage zu ventiliren, ob der Wein nicht auch in normalem Zustande schon Zucker enthält.

Dass der Wein in den ersten zwei Jahren zuckerhaltig ist, dies beweisen schon die Gährungserscheinungen, welche die Sommerwärme in jungen Weinen hervorbringt. Diese bleiben jedoch später aus und dies würde dafür sprechen, dass ältere Weine keinen Zucker mehr enthalten. Dennoch haben alle Jene Zucker, und zwar in den ältesten Weinen gefunden, welche danach gesucht haben. So hat erst kürzlich Nessler*) gegen 200 Weine, und darunter selbst hundertjährige, untersucht, und in allen noch einige Tausendtheile Zucker gefunden.

Es ist nicht einzusehen, wie die letzten Reste des Zuckers der Gährung so lange Zeit widerstehen sollten, wenn man erwägt, dass unsere Weine nicht so viel Zucker enthalten, dass man diesem die Unterdrückung der Gährung zuschreiben könnte. Bedenkt man das gleichzeitige Vorkommen des Dextrins im Wein, so kommt man unwillkürlich auf die Vermuthung, dass bei diesen Untersuchungen das Dextrin mit Zucker verwechselt worden sei. Sch. stellte daher einige Untersuchungen über diesen Gegenstand an.

Zur Erkennung des Zuckers neben Dextrin haben wir das Wismuthoxyd, welches von Zucker geschwärzt wird, von Dextrin aber nicht. Fehlt also die Wismuthreaction, während die Kupferreduction eintritt, so ist kein Zucker, sondern nur Dextrin vorhanden und dies war auch der Fall bei allen Weinen, welche Sch. in dieser Beziehung untersuchte. (Würde bei den besseren, absolut rein gehaltenen Rheinweinen guter Jahrgänge nicht zutreffen. N.)

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers ist bis jetzt noch kein Verfahren bekannt, welches vollkommen richtige Angaben liefert. Unter den verschiedenen Methoden weichen die der Kupferprobe noch am wenigsten von der Wahrheit ab. Nach dem ursprünglichen Verfahren von Trommer wurde Kupfervitriol mit Aetzkali angewendet, welches das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat in Gegenwart von Zucker auflöst. Da

*) Nessler, der Wein, 2. unveränd. Auflage 1866.

es jedoch zur Titrirung schon vor dem Zusatz zur Zuckerlösung aufgelöst sein muss, so hat Fehling die Auflösung des Kupferoxydhydrats in der alkalischen Flüssigkeit durch Weinsäure bewirkt. Da jedoch Dextrin das Kupferoxyd gleichfalls reducirt, so muss dieses zuvor abgeschieden werden. Zur Scheidung des Dextrins vom Zucker benutzte man bisher den Weingeist, welcher den Zucker auflöst und das Dextrin zurücklässt. Nun hat aber kürzlich Hoppe-Seyler nachgewiesen,*) dass diese Scheidung selbst mit absolutem Alkohol ungenau ist, indem er durch das Dextrin, welches dem Zucker in die Auflösung folgte, im Polarisationsapparat eine stärkere Drehung erhielt, als sie der vorhandene Zucker für sich hätte liefern können. Sch. suchte daher die Kupferprobe so einzurichten, dass die Gegenwart des Dextrins nicht störend wirkt.

Trommer gibt an, dass Kupfervitriol mit Aetzkali durch Dextrin nur beim Erhitzen, durch Zucker dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt wird. Stellt man diesen Versuch an, so findet man alsbald, dass Dextrin das Kupferoxyd gleichfalls in der Kälte reducirt. Diese Angabe ist daher längst in Vergessenheit gekommen. Demungeachtet nahm Sch. die angebliche Beobachtung zum Ausgangspunkt seiner Versuche, weil zu vermuthen war, dass Trommer's Angaben unter gewissen Umständen richtig sein können. Seine Untersuchungen ergaben Folgendes.

Je energischer die Desoxydation des Kupferoxyds verläuft, um so vollständiger ist die ganze Masse des Niederschlags wasserfrei, von scharlachrother Farbe, krystallinisch und setzt sich leicht ab, die Flüssigkeit filtrirt sich schnell und klar. Je träger dagegen die Reduction auftritt, um so mehr Oxydul scheidet sich als Hydrat ab, orange- bis blass oder schmutzig gelb, voluminös, setzt sich sehr langsam und die Flüssigkeit filtrirt sich trüb. Der rothe Niederschlag trocknet unverändert, der gelbe oxydirt sich dabei und wird grün.

Der Zucker desoxydirt kräftiger als Dextrin, die Farbe des Oxyduls wird durch Zucker unter sonst gleichen Umständen entschiedener roth, durch Dextrin mehr gelb oder lehmfarbig. Gelbe voluminöse Niederschläge werden durch fortgesetztes Kochen dichter und mehr, wenn auch nicht vollkommen, roth.

Mehrere organische Substanzen, wie z. B. die Weinsäure der Fehling'schen Flüssigkeit, aber noch weit mehr gewisse Farbstoffe, wie der

*) Medicinisch-chemische Untersuchungen. 1866.

des Weins, besonders aber des Harns, erschweren die Reduction des Kupferoxyds so sehr, dass sie nur unter Mitwirkung der Wärme erfolgt.

Am vollkommensten erfolgt die Reduction, besonders in Abwesenheit aller hindernden Substanzen, durch einen starken Ueberschuss von Aetzkali. Sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich mit scharlachrother Farbe, und zwar um so schneller, je grösser die Menge des Kalis.

Den letzteren Umstand suchte Sch. nun für den Fall des gleichzeitigen Auftretens von Zucker und Dextrin zu benutzen.

Bei einer und derselben Menge Kali reducirt der Zucker schon in bedeutend kleinerer Menge als Dextrin. Man darf indessen die Menge des Kalis nicht zu gross nehmen, sonst wirkt das Dextrin schon in sehr kleiner Quantität reducirend, aber auch nicht in zu kleiner Menge, weil sonst der Process zu zeitraubend wird, da er ohnedies mehrere Tage in Anspruch nimmt.

Enthält die Flüssigkeit nicht über $1^1/_2$ Gewichtsprocente Dextrin, so darf der Kalizusatz 8 Procent betragen, ohne dass das Dextrin Kupferoxyd reducirt, während der Zucker in weit kleinerer Menge die Reduction in 3—4 Tagen vollendet. Allerdings muss man bei diesem Verfahren auf Titrirung verzichten und den Niederschlag trocknen und wägen. Dagegen weiss aber auch Jeder, der mit Fehling's Flüssigkeit titrirt hat, dass es fast nie gelingt, mit absoluter Genauigkeit auszutitriren und die Richtigkeit der Resultate daher viel zu wünschen übrig lässt. (Diesem Ausspruche kann ich nicht beistimmen, hat man die Zuckerlösung hinreichend verdünnt ($^1/_4$ höchstens $^1/_2$ %) so fallen die Resultate immerhin sehr befriedigend aus, und selbst verschiedene Analytiker erhalten mit derselben Zuckerlösung übereinstimmende Resultate. N.)

Das beschriebene Verfahren ist ausserordentlich leicht auszuführen. Der Niederschlag des Kupferoxyduls scheidet sich scharf, ist von feurig rother Farbe und behält dieselbe auch beim Trocknen. Die Quantität des Kupferoxyduls, welche eine bestimmte Menge Zucker liefert, ist von der Menge des vorhandenen Kupferoxyds unabhängig, nimmt aber mit der Menge des Kalis zu und ab. Bei einem Zusatz von 8 Procent geschmolzenen Kalihydrats von dem Gewichte der Zuckerlösung liefert 1 Procent reiner Zucker genau sein gleiches Gewicht trockenes Kupferoxydul bei gewöhnlicher Temperatur, während dieselbe Menge Zucker bei dem vierten Theil Kali, nämlich 2 Procent, auch nur $^1/_4$ ihres Gewichtes Kupferoxydul liefert.

Diese Methode empfiehlt sich nach Schubert nicht blos für jene Fälle, wo neben dem Zucker Dextrin vorkommt, sondern für jene Zuckerbestimmungen überhaupt, bei denen es mehr auf Genauigkeit als auf Schnelligkeit ankommt, also für wissenschaftliche Untersuchungen und für Controlversuche.

Unausführbar wird sie nur durch die Gegenwart gewisser Farbstoffe, deren Entfernung aber, wie wenigstens beim Wein, durch Behandlung mit Thierkohle gelingt.

Es wird kaum nöthig sein, eine genauere Vorschrift zur Ausführung der Methode anzugeben. Nachdem die Flüssigkeit von den hinderlichen Farbstoffen und derjenigen Menge Dextrin befreit ist, welche sich durch Alkohol abscheidet, versetzt man dieselbe mit 8 % ihres Gewichtes Kalihydrat, setzt soviel Kupfervitriol dazu, als sich auflöst und filtrirt, wenn sich die Flüssigkeit aufgehellt hat. Verblasst die Farbe der Lösung, so wiederholt man den Zusatz von Kupfersalz so oft als nöthig. Setzt man mehr zu, als sich auflöst, so läuft man Gefahr, das Kupferoxydul mit Oxydhydrat gemengt und dadurch ein falsches Resultat zu erhalten.

Zur Entfärbung des Weins genügt eine kurze Digestion mit ungefähr 10 % Knochenkohle. Für Flüssigkeiten, für welche dies nicht ausreichen sollte, genügt doch in der Regel die Behandlung mit dem Kohlenfilter.

Am wichtigsten erschien dem Verf. die Benutzung dieser Zuckerbestimmungsmethode für den Harn. Die Behandlung mit Kohle hat indessen hier keine Wirkung, eben so wenig die Fällung mit Bleisalzen. Es ist hauptsächlich der Harnstoff, welcher die Reduction des Kupferoxyds durch Zucker bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verhindert. Man versetzt daher den Harn abwechselnd mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron, bis der Niederschlag, welcher anfangs weiss war, eine gelbliche Färbung annimmt und filtrirt. Hiedurch wird nicht blos Harnstoff, sondern auch aller Farbstoff niedergeschlagen. Um keinen Zucker zu verlieren, muss natürlich der Niederschlag sehr sorgfältig ausgewaschen werden. Da man hiedurch viel Flüssigkeit erhält, so dampft man schliesslich ab, jedoch nicht bis zum Auskrystallisiren des Natronsalzes. Nur hat man dabei die Vorsicht zu beobachten, dass man zuvor allen Natronüberschuss mit Essigsäure übersättigt und nur so lange siedend abdampft, bis die Flüssigkeit etwa das doppelte Volum des angewendeten Harns hat, dann aber die Temperatur mässigt, sonst färbt sich die Flüssigkeit gelb bis braun und der Kupferoxydulniederschlag wird nicht roth, sondern gelb, also Hydrat.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und C. Neubauer.

I. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Nachweisung von Getreidemehl im Stärkemehl. — R. Böttger*) macht neuerdings wieder auf ein von ihm schon vor einer Reihe von Jahren angegebenes, jedoch, wie es scheint, in weiteren Kreisen wenig bekannt gewordenes, höchst einfaches und völlig zuverlässiges Mittel aufmerksam, um die geringste Menge von Mehl im Stärkemehl aufzufinden. Dasselbe besteht darin, dass man ungef. 1 Grm. der zu prüfenden Stärke in einem Porcellanschälchen mit 180 CC. Wasser übergiesst, letzteres zum Sieden erhitzt und dann das dünne kleisterartige Fluidum mittelst eines Glasstabes tüchtig durcheinanderrührt. Dasjenige Stärkemehl, welches vollkommen kleberfrei ist, z. B. Arrow-root oder Kartoffelstärke, wird bei dieser Manipulation nicht den mindesten Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeitsschicht hinterlassen, sobald man mit dem Umrühren aufhört. Hat man aber ein Stärkemehl vor sich, dem die geringste Spur von Kleber oder Getreidemehl anhängt, so entsteht beim Umrühren der siedend heissen Flüssigkeit augenblicklich ein starker Schaum, der nach dem Aufhören des Umrührens nicht sofort wieder verschwindet und durch fortgesetztes Umrühren so angehäuft werden kann, dass er wie dichter Seifenschaum erscheint.

Ein Erkennungsmittel für ächten Kirschbranntwein bildet nach O. Desaga**) geraspeltes Quajacholz, von welchem eine Messerspitze voll mit 6 bis 8 Grm. des zu prüfenden Branntweins übergossen werden soll. Ist letzterer ächter Kirschbranntwein, so entsteht eine indigoblaue Färbung, die erst nach einer Stunde vollkommen verschwindet. Künstliches Kirschwasser erzeugt nur eine schwach gelbliche Färbung. G. Leube jun.***)

---

*) Polyt. Notizbl. Bd. 24. p. 237.

**) Neu. Jahrb. f. Pharm. Bd. 26 p. 216, diese Zeitschr. Bd. 6. p. 275.

***) Vierteljahrsschr. f. pract. Pharm. Bd. 18. p. 440.

bemerkt hierzu, dass bei Ausführung dieser Reaction Schütteln sorgfältig vermieden werden müsse, weil sonst die blaue Färbung augenblicklich wieder verschwinde und auch nach längerem Stehen nicht wieder zum Vorschein komme. Es sei daher zum Gelingen des Versuches nöthig, zuerst das Quajacholz in das Probirglas zu bringen und ruhig mit dem Kirschgeist zu übergiessen und dürfe das Quajacholz nicht etwa unter Umschütteln in letzteren eingetragen werden.

Ed. Schaer*) führt die in Rede stehende Reaction auf einen geringen Gehalt an Blausäure und an einem Kupfersalz**) in dem Kirschbranntwein zurück, von denen letzterer daher rühre, dass dies Product stets in kupfernen Destillirblasen bereitet werde, die wohl nur in seltenen Fällen mit derjenigen Genauigkeit und Vorsicht gereinigt werden möchten, deren es zur Erlangung eines vollkommen reinen Destillates bedürfe. Wenn Kirschwasser von deutlicher Reaction auf Guajac in Glasretorten der fractionirten Destillation unterworfen wird, so bleibt in dem Destillate die Bläuung des Quajacs stets aus, während sie im Destillationsrückstande deutlich hervortritt, namentlich wenn einige Tropfen sehr verdünnter wässeriger Blausäure hinzugefügt werden. Lässt man den Rückstand noch während einiger Zeit, unter Ersetzung der verdampfenden Flüssigkeit durch destillirtes Wasser, auf dem Dampfbade stehen, so verliert er die Fähigkeit die Quajacreaction hervorzurufen, erhält sie aber sofort wieder bei Zusatz von wässeriger Blausäure ***). Umgekehrt kann in dem bei der Rectification erhaltenen Destillat die Reaction alsbald durch kleine Mengen einer verdünnten Kupferoxydlösung hervorgerufen werden. Auch in der grössten Anzahl der übrigen gebrannten Wasser, wie Drusenbranntwein, Kartoffelbranntwein etc. erhielt der Verf. die Quajacreaction meist leicht durch Zusatz einer kleinen Quantität wässeriger Blausäure (Kirschlorbeerwasser) und zwar oft mit gleicher Intensität der Farbe wie bei den meisten Proben ächten Kirschwassers. Da es übrigens in Folge der Anwendung sehr reinlich gehaltener oder verzinnter Destillationsgefässe, wie unter den gewöhnlichen Branntweinen, so auch unter den Kirschbranntweinen gänzlich kupferfreie Producte gibt, so kann es nicht auffallen, dass zuweilen ein unzweifelhaft ächtes Kirschwasser von durchaus feiner und guter Qualität das Quajacholz gänzlich unverändert lässt, wes-

---

*) Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1868. p. 125.

**) Diese Zeitschr. Bd. 8. p. 67. Bd. 9 p. 100.

***) Verf. benutzte statt des Guajacholzes stets die Tinctur von 1 pC. Gehalt.

halb die Reaction unmöglich in allen Fällen ein untrügliches Resultat liefern kann, wenn sie gleich beim Eintritt der Bläuung des Guajacs stets ein Beweis für die Aechtheit des Productes sein möchte.

Ueber neue Mittel zur Entdeckung künstlicher Weinfärbung. A. Facen*) hat angegeben, dass reiner, nicht künstlich gefärbter Rothwein beim Versetzen mit seinem gleichen Gewichte gröblich gepulverten Braunsteins und fleissigem Umrühren in etwa $^1/_4$ Stunde entfärbt werde, künstlich gefärbter dagegen nach dem Filtriren noch mehr oder weniger roth erscheine.

G. C. Wittstein**) hat diese Angabe, welche von einer Commission von Sachverständigen als vollkommen begründet bezeichnet worden war, einer weiteren Prüfung unterzogen und gefunden, dass das Verfahren keineswegs zuverlässige Resultate liefert. Verschiedene rothe Weine des Handels, sowie auch ein vom Verf. selbst bereiteter, vollkommen reiner Wein, verloren zwar beim Behandeln mit Braunstein in der angegebenen Weise, wenn auch nicht nach Verlauf von $^1/_4$ Stunde, so doch nach $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden, ihre eigenthümliche Farbe und erschienen nur noch, die einen heller, die anderen dunkler, gelb, allein auch solcher Wein, der durch die sehr häufig zur künstlichen Weinfärbung benutzte Malvenblüthe gefärbt worden war, zeigte ein ganz ähnliches Verhalten. Verf. setzte einer der geprüften Weinsorten, einem Affenthaler, $^1/_{25}$ ihres Gewichtes getrockneter und fein geschnittener Flor. Malvae arboreae zu. Der Wein nahm bei gewöhnlicher Temperatur rasch eine weit tiefer rothe Farbe an als er vorher besass, verlor dieselbe aber vollständig und behielt nur eine hellgelbe, als er nach eintägigem Stehen auf den Blättern abfiltrirt, hierauf mit seinem gleichen Gewicht Braunsteinpulver vermengt worden war und eine Stunde lang unter öfterem Umrühren gestanden hatte. Ferner wurde junger, sehr blasser Weisswein mit $^1/_{25}$ seines Gewichtes Malvenblüthe in gleicher Weise behandelt, wodurch derselbe tief purpurroth erschien. Durch Braunstein wurde er nach Verlauf einer Stunde seiner rothen Farbe ebenso vollständig beraubt wie der vorher erwähnte.

T. L. Phipson***) empfiehlt den Wein spectroskopisch zu untersuchen. Der natürliche Farbstoff des Weins erzeugt keine bestimmten Absorptionsstreifen, sondern nur eine allgemeine Absorption des Spectrums, die nach

---

*) Journ. de med. de Bruxelles 1868. Aôut p. 151.

**) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. 18, p. 211.

***) Chem. News. Bd. 20. p. 229.

dessen violettem Ende allmählich zunimmt, während dagegen die Farbstoffe des Brasilienholzes und des Campecheholzes, sowie auch der Malvenblüthe in ihren wässerigen, etwas Alaun enthaltenden Lösungen sehr bestimmte Absorptionsstreifen (der Farbstoff der Malvenblüthe einen solchen in der Nähe der D. Linie) hervorrufen. Der künstlich gefärbte Wein erhält bekanntlich oft einen Zusatz von Alaun, weil letzterer den Farbenton erhöht und auch als Conservationsmittel gilt. Der Verf. fügt auch bei der Prüfung dem Wein stets noch eine sehr geringe Menge Alauns zu, verdünnt, falls die Farbe zu dunkel erscheint, mit Wasser bis eine ausreichende Durchsichtigkeit eingetreten ist, und hält jeden Wein für verdächtig, welcher irgend welche Absorptionsstreifen erzeugt.

Den Farbstoff der Hollunderbeeren hat der Verf. bezüglich seiner Einwirkung auf das Spectrum nicht geprüft, weil sich derselbe nach Fauré durch einen Zusatz von Gelatine zum Wein leicht nachweisen lässt, indem er dabei, gleich anderen fremden Farbstoffen, nicht mit dem Tannin niederfällt, wie es der natürliche Weinfarbestoff thut. Im Falle von Natur nicht genug Tannin im Wein vorhanden ist, muss bei dieser Prüfung noch ein wenig davon zugefügt werden.

Ueber die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure zu technischen Zwecken. Zur Betimmung der Schwefelsäure sind nach Ad. Clemm*) in technischen Laboratorien am meisten die Methoden von R. Wildenstein**) und von C. Mohr***) im Gebrauch. Erstere beruht auf der Ausfällung durch Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt, bis die durch eine eigenthümliche Hebervorrichtung filtrirte Flüssigkeit bei Zusatz von Chlorbaryum nach Verlauf von zwei Minuten keine Trübung mehr erkennen lässt, und bei dem Verfahren von Mohr wird von der Chlorbaryumlösung ein Ueberschuss angewandt, den man nach weiterem Fällen mit kohlensaurem Ammon durch Auflösen des kohlensauren Baryts in Normalsalpetersäure und Zurückgehen mit Normalalkalilösung bestimmt. Beide Methoden leiden nach dem Verf. an der verhältnissmässig langen Zeitdauer, welche sie in Anspruch nehmen. In manchen Fabriken benutzt man daher das Princip der Wildenstein'schen Methode in anderer Form, indem man die verdünnte, mit Salzsäure über-

*) Dingler polyt. Journ. Bd. 192 p. 229.
**) Diese Zeitschr. Bd. 1. p. 432.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90. p. 165.

sättigte Lösung in einer Porcellanschale erhitzt und so lange mit der Chlorbaryumlösung vermischt, bis zwei Tropfen derselben, welche man mit Hülfe eines in die Flüssigkeit getauchten Filterchens auf eine Glasplatte mit dunklem Untergrund fallen lässt, weder durch Chlorbaryum noch durch Schwefelsäure getrübt werden. Da bei diesem Verfahren jedoch keinenfalls grosse Genauigkeit erreicht werden kann, schlägt der Verf. ein anderes vor, welches eine Modification des Mohr'schen ist und seine raschere Ausführbarkeit hauptsächlich dem Umstande verdankt, dass das Auswaschen des kohlensauren Baryts umgangen wird. Der Verf. versetzt nämlich die Lösung mit Lackmustinctur, neutralisirt erforderlichenfalls genau, fällt zuerst mit abgemessener überschüssiger Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt, sodann mit einer ebenfalls abgemessenen titrirten Lösung von kohlensaurem Natron, welche auch im Ueberschuss, am besten in einer dem Chlorbaryum äquivalenten Menge, angewandt wird, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen (200 CC.), filtrirt und titrirt einen aliquoten Theil, etwa die Hälfte, des Filtrats mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt. In Salzen, deren Basen durch kohlensaures Natron gefällt werden, wird diese Fällung zuerst vorgenommen und das Filtrat nach dem Neutralisiren behandelt, wie beschrieben. Selbstverständlich ist übrigens die Methode nur in solchen Fällen verwendbar, in denen andere Säuren, welche mit Baryt unlösliche Salze bilden, wie Phosphorsäure, Oxalsäure etc. fehlen. Bei der einen vom Verf. angeführten Beleganalyse wandte er 0,5 Grm. reinen schwefelsauren Natrons, 20 CC. $^1/_2$ normalen Chlorbaryums und 20 CC. $^1/_2$normalen kohlensauren Natrons an und verbrauchte nach dem Verdünnen auf 200 CC. für 100 CC. des Filtrates 7 CC. $^1/_2$normaler Schwefelsäure, entsprechend 0,28 statt 0,282 Grm. Schwefelsäure.

Der Fehler der aus einer möglicherweise eintretenden Umsetzung des schwefelsauren Baryts mit dem kohlensauren Natron entspringt, ist, wie Verf. angibt, nach seinen Versuchen, wenn eine solche Umsetzung überhaupt stattfindet, doch so gering, dass er, namentlich bei raschem Arbeiten, ganz vernachlässigt werden kann. Das betreffende Filtrat zeigte bei der Prüfung mit Chlorbaryum niemals einen Gehalt an Schwefelsäure.

Die Ausserachtlassung des Volumens des Niederschlages dagegen hat einen Einfluss auf das Resultat, und die daraus entspringende Fehlerquelle muss bei Anwendung grösserer Mengen schwefelsaurer Salze in ähnlicher Weise verhütet werden, wie bei der sogleich zu besprechenden Analyse von Schwefelkies erörtert werden soll. Hat man mit kleinen Mengen

eines schwefelsauren Salzes zu thun, was sich bei häufig wiederkehrenden Analysen immer erreichen lässt, so ist der in Rede stehende Fehler, wie directe Versuche gezeigt haben, so klein, dass er ganz vernachlässigt werden kann.

Bei der Analyse der Rohsodalauge verwendet der Verf. zur Schwefelsäurebestimmung dieselbe Probe, welche schon zur alkalimetrischen Prüfung — unter Anwendung von Normalsalpetersäure oder Normalsalzsäure — gedient hat, indem er zu der neutralisirten Flüssigkeit Chlorbaryum und die äquivalente Menge von kohlensaurem Natron zufügt, filtrirt und 50 CC. des Filtrats mit Schwefelsäure titrirt. Auch bei der Analyse der Sodabrode verfährt er in gleicher Weise. — Man könnte hier den Einwurf erheben, dass der Gehalt an Kieselsäure, welche in kleiner Menge gelöst bleibt, auf das Resultat nachtheilig einwirken könne, allein nach des Verfs. Erfahrungen ist letzteres nicht der Fall. Dr. Lunge, mit welchem der Verf. viele Versuche gemeinschaftlich angestellt hat, bestimmte in einer 7 bis 8 pC. Kieselsäure enthaltenden Soda die Schwefelsäure auf gewichtsanalytischem wie auf maassanalytischem Wege und erhielt nach beiden Methoden vollkommen übereinstimmende Resultate. Erst beim letzten Austitriren des kohlensauren Natrons schied sich die gelöste Kieselsäure ab.

Auch zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen und insbesondere in den abgerösteten Kiesen wendet der Verf. die Methode an. Nachdem er mit Salpetersalzsäure aufgeschlossen hat, übersättigt er sofort, ohne den Rückstand abzufiltriren, mit reinem kohlensaurem Natron oder mit schwefelsäurefreier Natronlauge bis alles Eisen etc. ausgefällt ist, verdünnt bis zu 200 CC., lässt absitzen, filtrirt, neutralisirt 100 CC. des Filtrates und verfährt, wie angegeben. Für die hierbei erforderliche Berücksichtigung des Volumens des Niederschlages von Eisenoxydhydrat etc. kann man, falls man stets dieselbe Menge zu untersuchender Substanz in Arbeit nimmt, z. B. $^1/_2$ Grm. frischen Kieses und 1 bis 2 Grm. gebrannten Kieses, immer dasselbe Volumen des Niederschlags in Ansatz bringen, und selbst eine Differenz von 10 pC. Eisen macht, nach dem Verf., im Volumen des Niederschlags keinen Unterschied, welcher auf das Resultat von merklichem Einfluss sein würde. Nimmt man sich daher einmal die Mühe den ganzen Niederschlag auszuwaschen und nach dem Trocknen dessen Volumen zu bestimmen, so kann man letzteres bei allen anderen Versuchen in gleicher Weise in Rechnung ziehen. Man füllt zu diesem Zwecke das 200 CC. fassende Kölbchen mit Wasser bis zur Marke,

wirft den scharf getrockneten Niederschlag hinein, markirt sich für beide Fälle, für frischen sowohl wie für gebrannten Kies, wie hoch die Flüssigkeit steigt, und füllt dann in allen Fällen bis zu den so angegebenen Punkten auf.

Schliesslich erwähnt der Verf. noch, dass vergleichende gewichts- und maassanalytische Bestimmungen gezeigt hätten, dass bei der Fällung des Eisens durch kohlensaures Natron nicht etwa auch basisch schwefelsaures Salz gefällt werde.

Die maassanalytische Prüfung gefärbter alkalischer Flüssigkeiten empfiehlt A. Strohl*) nach einem Verfahren vorzunehmen, welches dem von A. Müller**) für Prüfung gefärbter Essigsorten angewandten nachgebildet ist. Die erhitzte Lauge (50 CC.) wird nämlich nach dem Zusatz von (0,1 Grm.) geschmolzenem essigsaurem Natron so lange mit Normalschwefelsäure vermischt, bis die entweichenden Dämpfe Lackmuspapier durch einen Gehalt an Essigsäure röthen. Der benutzte Apparat besteht aus einer Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch welchen einerseits eine Trichterröhre, zum Eingiessen der Säure, und andererseits eine rechtwinkelig umgebogene, im horizontalen Schenkel ein Streifchen Lackmuspapier enthaltende Röhre, für den Abzug der Dämpfe, hindurchgehen. Die mit dem essigsauren Salz vermischte Lauge wird, nöthigenfalls nach dem Verdünnen mit Wasser, bis sie die Kochflasche halb anfüllt, erhitzt, ohne dass sie zum Kochen kommt, sodann die Säure tropfenweis hinzugefügt und erst, wenn man dem Ende der Reaction nahe gekommen zu sein denkt, die Temperatur bis zum Sieden gesteigert. Wenn dabei das Lackmuspapier nach einigen Secunden nicht roth wird, lässt man etwas abkühlen, fügt eine neue Portion Säure zu, kocht abermals und wiederholt dies Verfahren, bis das Papier sich zu röthen beginnt. Der erste Versuch liefert nur ein annähernd richtiges Resultat; um ein genaues zu erhalten, hat man bei einem zweiten Versuch gegen das Ende desselben die Trichterröhre noch mit Wasser nachzuspülen, um die darin befindliche Säure der Flüssigkeit vollständig zuzuführen, und hat von der gebrauchten Säuremenge diejenige abzuziehen, welche für die Zersetzung der angewandten Menge essigsauren Natrons allein bis zur Hervorrufung der nämlichen Reaction erforderlich ist, eine Menge, welche

*) Journ. de pharm. et de chim. [IV] Bd. 9. p. 269.
**) Dingl. polyt. Journ. Bd. 142 p. 49.

nach directen Versuchen des Verfs. für 0,1 Grm. des Salzes 1 CC. Normalschwefelsäure beträgt. Der Verf. führt noch an, dass Kohlensäure, aus kohlensauren Salzen entwickelt, bei dem Versuche auf Lackmuspapier keine wahrnehmbare Einwirkung äussere, sowie dass er zahlreiche vergleichende Versuche nach der beschriebenen Methode und nach dem gewöhnlichen Verfahren — directe Bestimmung des Sättigungspunctes beim Zufügen von Säure durch Lackmus — durchgeführt und übereinstimmende Resultate erhalten habe, — Zahlenbelege theilt er jedoch nicht mit.

Zur Analyse der aus Sodarückständen erhaltenen Lauge. Um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Salzsäuremenge zu gewinnen, welche bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen der Sodafabrikation erforderlich ist zur Zersetzung der, nach der Oxydation der in den Rückständen enthaltenen unlöslichen Calciumsulfurete durch den atmosphärischen Sauerstoff und nach dem Auslaugen der Masse erhaltenen Flüssigkeit, analysirt Mond*) die Lauge, in welcher er unterschwefligsauren Kalk, ein Polysulfuret von Calcium und Calciumsulfhydrat voraussetzt, in der Weise, dass er aus einer Portion der Lauge die beiden zuletzt genannten Verbindungen durch Chlorzink entfernt, und in dem Filtrat in der gewöhnlichen Weise das unterschwefligsaure Salz mit Normaljodlösung bestimmt. Hierauf wird eine andere Portion der Lauge mit Stärkekleister und dann mit einer Normaljodlösung versetzt, bis eben bläue Färbung eintritt, welche man durch einen Tropfen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron wieder aufhebt. Aus allen drei Bestandtheilen wird hierbei Jodcalcium, aus dem unterschwefligsauren Salz ausserdem noch tetrathionsaurer Kalk gebildet, aus dem Polysulfuret aller Schwefel gefällt und aus dem Calciumsulfhydrat ebenfalls der Schwefel abgeschieden und daneben Jodwasserstoff erzeugt. Titrirt man daher die Flüssigkeit nun mit Lackmus und Normalätznatronlauge, so erfährt man die Menge der gebildeten Jodwasserstoffsäure, welche dem Schwefelwasserstoff des Sulfhydrats, und also dem Sulfhydrat selbst äquivalent ist. Aus der bei dem zweiten Versuche verbrauchten Jodmenge, sowie aus denjenigen Jodmengen, welche dem unterschwefligsauren Salz und dem Sulfhydrat entsprechen, lässt sich alsdann der Betrag des als Polysulfuret vorhandenen Calciums berechnen.

*) Chem. News Bd. 16. p. 27.

Ueber Werther's Methode der Analyse von Pulverrückständen. Diese Methode*) besteht bekanntlich darin, dass die Lösung des Schwefelkalium, kohlensaures Kali und unterschwefligsaures Kali enthaltenden Rückstandes zuerst mit kohlensaurem Cadmiumoxyd digerirt wird, wobei Schwefelcadmium entsteht und die äquivalente Menge kohlensauren Kalis in Lösung geht. Das Filtrat wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und das Gemenge von kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber durch Ammon getrennt, wobei ersteres Salz in Lösung geht und durch Salzsäure gefällt wird. Daraus ergibt sich die Menge des kohlensauren Kalis, wenn die dem Schwefelcadmium entsprechende in Rechnung gebracht wird. N. Fedorow**) macht nun darauf aufmerksam, dass die Grundlage dieses Verfahrens eine irrige sei, da beim Fällen des unterschwefligsauren Salzes mit Silberlösung Säure frei werde, welche eine bestimmte Menge des kohlensauren Silberoxyds wieder zersetzen müsse, weshalb es um so auffallender sei, dass Karolyi***), als er nach diesem Verfahren, sowie nach dem von Bunsen (Fällen mit Manganchlorür) vergleichende Analysen von Pulverrückständen ausführte, übereinstimmende Resultate erhalten habe. Der Verf. selbst fand bei der Analyse eines solchen Rückstandes, der 21,3 pC. unterschwefligsaures Kali enthielt, nach dem Verfahren von Werther 20, nach dem von Bunsen 39,3 pC. kohlensaures Kali. Diese Differenz entspricht mehr als einem Äquivalent, was Verf. dadurch erklärt, dass das kohlensaure Silberoxyd leicht Kohlensäure verliere und das frei werdende Silberoxyd etwas in Wasser löslich sei.

Zur Bestimmung des Eisens im Gusseisen. C. Mène†) warnt vor dem Versuche das Eisen im Gusseisen in der Weise bestimmen zu wollen, dass man dessen Lösung in Säuren direct mit übermangansaurem Kali titrirt, weil sich häufig in der Lösung Kohlenwasserstoff (d'hydrates de carbone) in solcher Menge vorfinden, dass das mangansaure Salz in anormalen Mengen zersetzt werde. Es sei deshalb bei derartigen Analysen stets erforderlich die Lösung einzudampfen und im Rückstande jede organische Substanz durch Glühen zu zerstören.

Zur Analyse der Legirungen von Gold und Kupfer. Aus der Lösung der Chlorverbindungen der genannten Metalle fällt Oxalsäure neben

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 55. p. 22.
**) Zeitschr. f. Chem. [NF] Bd. 5. p. 16.
***) Poggdff. Ann. Bd. 118. p. 544.
†) Compt. rend. Bd. 68. p. 449.

dem Gold stets oxalsaures Kupferoxyd, in geringer Menge selbst bei einem grossen Ueberschuss von Salzsäure, welcher überdies die Reduction des Goldes erschwert. Deshalb empfiehlt Enrico Purgotti*) zur Trennung der beiden Metalle, deren Lösung in Königswasser im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen, die Lösung mit einer solchen von Oxalsäure zu versetzen, 48 Stunden lang damit in der Wärme zu digeriren, darauf zum Kochen zu erhitzen und in kleinen Zwischenräumen Kalilauge bis zur Neutralität zuzufügen. Sollte die Flüssigkeit keinen beträchtlichen Ueberschuss von Oxalsäure erhalten haben, so fügt man solche noch in kleinerer Menge hinzu, es vereinigt sich hierbei das oxalsaure Kupferoxyd mit dem gebildeten oxalsauren Kali zu einem Doppelsalz, welches mit lasurblauer Farbe löslich ist. Aus der vom Gold abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupferoxyd in der Hitze mit Kali gefällt werden.

Einen Beitrag zur chemischen Erkennung von blauen Farben auf Garnen und Geweben hat W. Stein**) geliefert als Resultat einer Untersuchung, bei der er sich bemühte, für die Erkennung der Farben überhaupt ein möglichst methodisches Verfahren zu ermitteln und nach Analogie der Mineralanalyse zunächst Gruppen zu bilden, welche dann weiter zerlegt werden, bis man zum einzelnen Stoffe gelangt. Der Verf. berücksichtigt vorläufig nur die aufgefärbten Farben, da er gefunden hat, dass z. B. für Krappfarben die Druckproben sich etwas verschieden von den gewöhnlichen aufgefärbten verhielten, je nachdem Alizarin oder Purpurin aufgedruckt war. Die Classeneintheilung ergibt sich bei den Farben von selbst durch deren physikalische Eigenschaften; für die Gruppenbildung hat der Verf. allgemeine Reagentien aufgesucht und für die einzelnen Glieder der Gruppe deren charakteristisches Verhalten auszumitteln sich bestrebt. Dabei beobachtete er, dass die Beschaffenheit des Beizmittels, die Art des Schönens oder Avivirens, selbst die Färbedauer auf das Verhalten der Farbstoffe gegen gewisse Reagentien von Einfluss ist, so dass mitunter eine bestimmte Reaction bei einer Probe brauchbar erscheint, bei einer anderen dagegen im Stiche lässt. Thibetproben, z. B., welche mit einer gewissen Mischung von Alaun, Weinstein und Zinnsalz gebeizt und dann in Quercitron ausgefärbt waren, wurden durch Kochen mit Essigsäurehydrat nicht entfärbt; eine Probe dagegen, welche mit derselben Mischung aber unter

*) Repert. Ital. i Chim. e Farm. Vol. 2, an. II, (No 10).

**) Polyt. Centralbl. 1869. p. 1023.

Anwendung der vierfachen Menge Weinsteins gebeizt worden war, entfärbte sich bei gleicher Behandlung vollständig. Mit Wau, unter Anwendung von Alaunbeize, gefärbter Thibet wurde durch Kochen mit Essigsäurehydrat vollständig entfärbt, eine Probe dagegen, welche zwar ebenso gefärbt, aber mit Zinnchlorür avivirt worden war, wurde dadurch nicht merklich verändert. Reactionen dieser Art, welche zweifelhafte Resultate liefern können, hat der Verf. so viel wie möglich unbenutzt gelassen; ebenso wenig ist er auf Ermittelung der Beize eingegangen, weil diese zur Feststellung des Farbstoffes leicht entbehrt werden kann; dagegen hat er, um eine grössere Sicherheit bei der Untersuchung zu erlangen, die Wirkung eines jeden Reagens auf alle Glieder einer Farbenclasse geprüft und dabei Resultate erhalten, die im Nachstehenden unter der Rubrik „allgemeines Verhalten" angegeben werden sollen. Gradweise Unterschiede in den Reactionen wurden nur ausnahmsweise benutzt und in der Regel nur qualitative Verschiedenheiten berücksichtigt.

Die untersuchten Farben hat der Verf. selbst dargestellt und mit denselben weissen Thibet nach den von Vitalis in seinem Lehrbuche der Färberei gegebenen Vorschriften färben lassen. Später untersuchte er auch gekaufte Stoffe.

Wo nicht ausdrücklich etwas Anderes bemerkt worden, wurden die Versuche in einem Probirröhrchen mit Abschnitten von einigen Quadratmillimetern und mit Flüssigkeitsmengen angestellt, welche 1 bis 2 CC. betrugen. Tuche oder stark appretirte Stoffe kochte der Verf. entweder vor dem Versuche mit Wasser aus, oder er liess wenigstens das Reagens hinreichend lange wirken, oder er verdrängte die Luft durch Uebergiessen mit Weingeist, der nach dem schnell erfolgten Durchdringen wieder abgegossen wurde. Die anzuführenden Veränderungen der Stoffe beziehen sich sämmtlich auf die Betrachtung derselben unter Wasser, womit sie nach Behandlung mit einem Reagens einige Male gewaschen wurden. — Die Bezeichnung „entfärbt" zeigt an, dass die Probe auffallend lichter oder überhaupt eine andere und zugleich lichter geworden war, erschien die Farbe weiss, so nennt der Verf. den Stoff „gebleicht".

In der oben citirten Abhandlung werden zunächst die blauen Farben behandelt und zwar einfache als Küpenblau, Sächsischblau, Kaliblau — ohne Beize, durch Zersetzung der Cyaneisenwasserstoffe mittels Kochens in Gegenwart einer starken Säure, oder mit Beize, durch Behandlung mit Eisensalzen und mit einer angesäuerten Lösung von Cyaneisenkalium — Holzblau — mit Blauholz unter Anwendung von Thonerdebeize

allein, oder mit einer Beize von Thonerde-, Kupfer- oder Eisensalz gefärbt — Anilinblau —, sowie endlich auch Gemische zweier einfacher blauer Farben.

Allgemeines Verhalten der blauen Farben gegen die wichtigsten Reagentien:

Küpenblau bleibt unverändert beim Erwärmen mit ganz verdünnter Natronlauge („verdünntes Natron"), Schwefelammonium, Lösung von saurem chromsaurem Kali an und für sich („Chromlösung") oder mit Schwefelsäure angesäuert („saure Chromlösung"), kalt gesättigter Lösung von schwefelsaurer Thonerde („Thonerdelösung"), Weingeist von 80 pC. mit etwas Salzsäure („salzsaurer Alkohol"), beim Auftropfen von rectificirter Schwefelsäure („Schwefelsäure") und mit Natronlauge von 8 pC. („concentrirtem Natron"), endlich beim Kochen mit Kupferchloridlösung. — Es wird in geringer Menge gelöst beim Kochen (1 bis 2 Min.) mit Essigsäurehydrat („Essigsäure"), da sich die Flüssigkeit etwas blau färbt, während der Stoff selbst ganz unverändert erscheint.

Sächsischblau wird nicht verändert beim Erwärmen mit der Chromlösung (doch deutet eine Veränderung in der Farbe der Flüssigkeit auf eine Reduction der Chromsäure hin), beim Kochen mit Essigsäure, beim Auftropfen von Schwefelsäure. Im letzteren Falle aber wird ein grosser Theil in Wasser löslich, so dass durch das Auswaschen der Fleck blasser wird als die ursprüngliche Farbe. — Verändert wird es durch Schwefelammonium, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt und gelbe Farbe ertheilt. Bei Zusatz von viel Wasser wird die Schwefelammoniumflüssigkeit grün oder blau, je nach der Menge derselben. Beim Auswaschen mit Wasser färbt sich auch der Stoff selbst wieder blau, wenn man das Waschwasser nicht rasch entfernt. — Beim Erwärmen mit verdünntem Natron und beim Auftropfen von concentrirtem Natron wird der Stoff citronengelb bis braungelb. — Durch saure Chromlösung und durch Kupferchlorid wird das sächsische Blau beim Kochen entfärbt, abgezogen wird es durch Kochen mit salzsaurem Alkohol, in geringerem Grade durch Kochen mit Thonerdelösung.

Cyaneisenblau verhält sich gegen manche Reagentien verschieden, je nachdem es ohne oder mit Beize gefärbt ist. Ohne Beize gefärbtes wird durch Schwefelammonium ganz gebleicht, durch verdünnte Natronlauge und durch saure Chromlösung nahezu. Doch erhält man durch Zusatz von Eisensalz und Salzsäure zu der Natronlauge eine Grünfärbung, später einen blauen Niederschlag. Ein Tropfen Schwefelsäure bringt kei-

nen Fleck hervor; ein solcher ist auch nach dem Auswaschen nicht erkennbar. Im Uebrigen verhält es sich nicht verschieden von dem mit Beize gefärbten. Letzteres wird entfärbt oder in der Farbe verändert durch Erwärmen mit Schwefelammonium; wird rostfarbig durch verdünnte wie durch concentrirte Natronlauge; grün, zuletzt gelb durch einen Tropfen Schwefelsäure. Wasser stellt die ursprüngliche Farbe wieder her, aber der Fleck erscheint blasser. Auf Zusatz von etwas Eisenchlorid zum Wasser verschwindet jedoch der Unterschied. Die alkalische Flüssigkeit verhält sich wie die von dem nicht gebeizten Farbstoff erhaltene. Der gewaschene Stoff wird in einer schwach sauren Lösung von Cyaneisenkalium wieder blau. — Salzsaurer Alkohol, Chromlösung jeder Art, Essigsäure und Thonerdelösung verändern das Cyaneisenblau nicht.

Holzblau wird durch Schwefelammonium unter allen Umständen verändert. Der mit Eisen- und Kupfersalz gebeizte Stoff wird zuerst röthlich, später schmutzig braun (von den gebildeten Schwefelmetallen der Beize); bei reiner Alaunbeize bleibt die Farbe bis zuletzt röthlich. — Verdünntes Natron färbt den Stoff roth und nimmt selbst auch eine rothe Farbe an, ebenso salzsaurer Alkohol; ein Tropfen concentrirtes Natron erzeugt einen rothen Fleck; saure Chromlösung entfärbt; Chromlösung färbt beim Kochen braun bis schwarz, je nach der ursprünglichen Nuance des Stoffes. Ein Tropfen Schwefelsäure bringt einen unbestimmt blaurothen Fleck hervor. Essigsäure lässt den Stoff scheinbar unverändert oder macht ihn vielleicht etwas lebhafter blau und färbt sich von gelöstem Hömatoxylin gelb. Beim Kochen mit Thonerdelösung färbt sich die Flüssigkeit stark blauroth.

Vom Anilinblau zeigten sowohl das im Wasser lösliche wie das darin unlösliche im Wesentlichen dasselbe Verhalten. Kochender Weingeist, salzsaurer Alkohol und Essigsäure färben sich stark damit. Unverändert lassen es Chromlösungen beider Art; Thonerdelösung färbt sich nicht damit, Schwefelsäure bringt einen braunrothen oder gelbrothen Fleck hervor. Wasser stellt die blaue Farbe wieder her, färbt sich aber blau und macht den Fleck blasser. Concentrirtes Natron macht einen braunrothen Fleck, welcher von Wasser allein nicht, wohl aber auf Zusatz von etwas Säure wieder blau wird, wie vorher, während die Flüssigkeit ungefärbt bleibt. Verdünntes Natron färbt beim Erwärmen den Stoff zuerst braunroth, entfärbt ihn endlich nahezu und nimmt eine gelbe Farbe an. Darauf folgendes Auswaschen mit Wasser lässt den Stoff entfärbt und Zusatz von Wasser verändert die Flüssigkeit nicht, Zusatz von Säure

dagegen stellt bei beiden die blaue Farbe wieder her; Chromlösung und saure Chromlösung entfärben es nicht, doch erscheint das im Wasser unlösliche Blau nach längerem Stehen durch die saure Lösung etwas verändert.

Hiernach schlägt der Verf. folgenden Gang der Untersuchung vor:

Man erwärmt mit Weingeist von 80 pC. und einigen Tropfen Salzsäure.

A) Der Stoff wird roth, ebenso die Flüssigkeit: Holzblau.

B) Der Stoff bleibt blau, die Flüssigkeit färbt sich blau: Anilinblau und sächsisches Blau. Man bringt einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff:

a. die Farbe verändert sich nicht: Sächsischblau,

b. die Farbe wird braungelb bis braunroth: Anilinblau.

C) Der Stoff bleibt blau, die Flüssigkeit ungefärbt: Küpenblau, Cyaneisenblau. Man erwärmt mit Sodalösung:

a. die Farbe bleibt unverändert: Küpenblau,

b. sie wird beinahe entfärbt, gelb oder braun: Cyaneisenblau.

Bestätigende Versuche.

Zu A. Man kocht mit Chromlösung: der Stoff wird braun bis schwarz. Durch Kochen mit Thonerdelösung entsteht eine blaurothe Flüssigkeit.

Zu B. b. Man kocht mit Weingeist: die Flüssigkeit färbt sich blau. Man kocht mit Essigsäure: die Flüssigkeit färbt sich blau. Man kocht mit Kupferchlorid: der Stoff wird nicht entfärbt. Man kocht endlich mit Thonerdelösung: die Flüssigkeit bleibt ungefärbt, wenn die Farbe Anilinblau ist. Wäre die Flüssigkeit im letzteren Falle blau geworden, so hätte man es mit einer durch Indigcarmin und Anilinblau dargestellten Farbe („gemischtem Blau") zu thun, wie sie in neuerer Zeit nicht selten vorkommen.

Zu C. Man erwärmt mit Schwefelammonium: der Stoff bleibt unverändert. Man betropft mit Schwefelsäure: der Stoff bleibt ebenfalls unverändert. Man kocht mit Thonerdelösung: die Flüssigkeit bleibt farblos, wenn die Farbe Küpenblau ist. Färbt sich im letzteren Falle die Flüssigkeit, so ist Sächsischblau aufgesetzt. Man kocht mit salzsaurem Alkohol: die Flüssigkeit bleibt ungefärbt bei reinem Küpenblau — sie ist blau gefärbt bei Anwesenheit von Sächsischblau oder Anilinblau — sie ist roth gefärbt bei Anwesenheit von Holzblau. Die Anwesenheit von

Anilinblau wird durch Kochen mit Weingeist (1 bis 2 Minuten), wenn dieser sich blau färbt, bestätigt. War man durch C. b. auf Cyaneisenblau hingewiesen, so ist die durch Erwärmen mit Sodalösung erhaltene Flüssigkeit mit Eisenchlorid zu versetzen und mit Salzsäure anzusäuern; wird sie dadurch grün oder blau unter späterer Abscheidung eines blauen Niederschlags beim Stehen, so ist Cyaneisenblau vorhanden. Ist dabei der ausgewaschene Fleck farblos geworden, so ist die Farbe ohne Beize erzeugt. Rostfarbe des Fleckes und Uebergang in kräftiges Blau beim Zusammenbringen mit einer angesäuerten Cyaneisenkaliumlösung deutet auf Blau mit Eisenbeize.

Auch Pinchon*) hat Methoden blaue, gelbe und grüne Farben zu analysiren veröffentlicht, welche im Wesentlichen mit den für denselben Zweck schon von Bolley**) vorgeschlagenen übereinstimmen.

Für die Prüfung des Bienenwachses auf Paraffin gibt O. Marggraf***) ein Verfahren an, welches darin besteht, dass man 2 Grm. des Wachses in einem Probircylinder mit 1,5 Grm. Kali und ungef. 5 Grm. Wasser unter öfterem Umschütteln kocht, bis eine vollständige Mischung eingetreten ist, und die bis fast zum Erstarrungspunkte des Wachses abgekühlte Masse nach und nach mit 6 bis 9 Grm. Petroleumäther vermischt, wodurch eine Emulsion entsteht, aus welcher sich der Petroleumäther nicht absondert. Letzteres tritt aber ein, wenn man eine überschüssige Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinzufügt und mit einem Glasstabe umrührt. Die von dem Petroleumäther getrennte Masse wird dann noch zweimal mit neuen Portionen desselben ausgezogen, und die Auszüge, welche das Paraffin enthalten, der Destillation unterworfen. Aus reinem gelbem Wachs werden bei diesem Verfahren 14 bis 16 pC. ausgezogen, was dem Verfahren eben nicht zur Empfehlung dient; es kommt aber auch Wachs vor, welches 57 pC. verliert. — Wenn man das Paraffin rein und frei von Bestandtheilen des Wachses erhalten will, soll man die Zersetzung des letzteren besser mit rauchender Schwefelsäure vornehmen.

*) Moniteur des fils et des tissus durch Musterzeitung für Färberei etc. Bd. 18. p. 167, 186 u. 200.

**) Diese Zeitschr. Bd. 4. p. 473.

***) Pharmaceut. Centralhalle durch polyt. Centralbl. 1869. p. 1406. Vgl. auch Chem. News Bd. 19. p. 310.

II. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Auffindung des Chinins in thierischen Secreten, namentlich im Harn. G. Kerner*) lieferte über die Auffindung des Chinins in thierischen Secreten, namentlich im Harn, eine ausführliche Untersuchung. Die Arbeit zerfällt in zwei Abtheilungen, A. Abscheidungs-Reagentien, welche die Chininbasen entweder in schwerlösliche und relativ unlösliche Verbindungen überführen und abscheiden oder auch in sonstiger Weise einem Gemisch mit anderen Substanzen entziehen und B. Erkennungs-Reagentien, durch welche auffallende physikalische Eigenschaften derselben, die ausschliesslich nur diesen Körpern zukommen, zu Tage treten. In der ersten Abtheilung werden die fürdie Alkaloïde im Allgemeinen wichtigen Gruppenreagentien, wie die Gerbsäure, Platinchlorid, aetzende und kohlensaure Alkalien und die Hydrate der alkalischen Erden, Jodtinktur, Jod in Jodkalium, Jodwismuth-Jodkalium, Jodcadmium-Jodkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphorantimonsäure, Phosphorvanadinsäure und Kaliumquecksilberjodid in ihrem Verhalten zu den Chininbasen und einigen thierischen Stoffen wie Kreatinin, Kreatin, Sarkin, Guanin ausführlich besprochen und der Grad ihrer Empfindlichkeit durch directe Versuche belegt. Da jedoch von allen den genannten Reagentien kein einziges direct zur wirklichen Erkennung des Chinins führt, so müssen wir uns, was diesen Theil der Arbeit betrifft, damit begnügen auf die Originalabhandlung zu verweisen. Der zweite Theil der Arbeit bespricht die Erkennungs-Reagentien. Von diesen werden genannt.

1. Die Probe mit Chlorwasser und Ammon. Sie ist die älteste und reicht auch vollständig zum directen Nachweis des Chinins in einer Flüssigkeit aus, wenn dieselbe klar und farblos ist, nicht weniger als $^1/_{20000}$ von der Base enthält und die Reaction bei auffallendem Licht in langen (25—30 C. M.) Röhren beobachtet wird. Im Harn ist dagegen nach Schwengers die äusserste Verdünnung nur 1 : 1000 und auch Kerner ist zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Farbennuance beim Urin von geringerem Chiningehalt als: 1 : 1000

*) Archiv f. Physiologie Bd. 2. p. 200.

zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Selbstverständlich hat die Brandes'sche Reaction bei Harnanalysen einen viel weiter gehenden Erfolg, wenn man das Alkaloïd zuvor durch eins der Gruppenreagentien isolirt hat.

Mit der von Vogel jun.*) angegebenen 2) Probe mit Ferrocyankalium, Chlorwasser und NH_4O kann sich Kerner trotz der mehrfach wiederholten anderseitigen Empfehlung derselben nicht befreunden; sie steht der Brandes'schen, namentlich in Bezug auf die Sicherheit des Eintritts, seiner Erfahrung gemäss, bei weitem nach.

3) Eine sehr schöne, nicht blos vorübergehend wahrnehmbare Charakteristik des Chinins besteht darin, dass man das von Herapath zuerst beschriebene und von ihm und Pierry auch zur Aufsuchung im Harn benutzte bijodirte schwefelsaure Salz darstellt. Diese Methode, deren Details in verschiedenen Lehrbüchern**) beschrieben sind, kann die Anwesenheit des Alkaloïd's ziemlich***) über allen Zweifel erheben und hat deshalb grossen Werth. Ihre Anwendung erfordert aber die vorgängige Abscheidung des Alkaloïds aus dem Harn und einige Uebung in mikrochemischen Arbeiten.

4) Die Fluorescenz. Es ist längst bekannt, dass Lösungen von schwefelsaurem Chinin in schwefelsäurehaltigem Wasser selbst bei grosser Verdünnung einen blauen Schiller zeigen, auch auf die Tragweite der Reaction wurde schon von A. Flückiger†), welcher die Fluorescenz noch in reinen Lösungen des Präparates von 1 : 500000 wahrnahm, aufmerksam gemacht, dagegen ist die Anwendung dieser Eigenschaft auf die Prüfung des Harns bis jetzt wohl versucht††) worden, aber nicht gelungen. Nach Kerner's Beobachtungen kann die Erkennbarkeit des Chinins weit über die von Flückiger angegebenen Grenzen hinaus gesteigert werden und, da ausserdem dieses Verhalten einiger Chinaalkaloïde zu deren untrüglichsten Merkmalen gehört, so hielt K. es für wichtig die Hindernisse kennen zu lernen und zu beseitigen, welche dem Eintritt einer so weitgehend scharfen Reaction im Harn entgegenstehen. Zuerst versuchte derselbe verschiedene einfache Wege, die Pigmente des Harns

*) Annal. der Ch. und Ph. LXXIII, 221.

**) Vergl. Neubauer und Vogel, Analyse des Harns. 5. Aufl. pg. 119.

***) Nach Dyson Perrins (chem. Centralbl. 1862, 894) zeigt zwar Berberin auch ähnliche Erscheinungen, doch kann man beide Körper unter dem Mikroskope unterscheiden.

†) Schweiz. Zeitschr. f. Pharmacie Bd. 7, 22.

††) Schwengers, a. a. O. pg. 13.

für optische Beobachtungen unschädlich zu machen, indem er demselben tropfenweise Mischungen von Anilinblau und Violett zusetzte, bis durch genauen Ausgleich der complementären Harnnuance annähernde Farblosigkeit eintrat, oder auch, dass er die Farbstoffe mit Thierkohle entfernte oder durch Schütteln mit amalgamirten Zn-spänen zerstörte; aber auch in ganz wasserhellem, gesäuertem Harn ist keine Fluorescenz zu beobachten, wenn man nicht starke Dosen Chinin zusetzt, wogegen ganz gelbe Flüssigkeiten, wie salpetersaure Uranlösung, sofort fluoresciren, wenn man Minimalspuren des Alkaloïdes zufügt. Die Farbstoffe sind es also nicht, welche die optische Erscheinung hindern, und ebensowenig die organischen Bestandtheile des Urins (Ur, $\bar{U}r$, Hippursäure, Kreatinin etc.), wie Verf. sich durch directe Versuche überzeugte. Eine Prüfung der Phosphorsäure, der Erden- und Chloralkalien*) ergab schliesslich, dass durch die letzteren die Störung der Reaction veranlasst wird. Will man das Fluoresciren ganz kleiner Chininmengen im Harn sehen, so muss also die Chlorwasserstoffsäure durch Ausfällung unschädlich gemacht werden. Vermittelst salpetersauren Silberoxyds kann dies nicht geschehen, weil nach der Ausfällung im Filtrate in Folge theilweiser Reduction des Silbersalzes bald eine röthliche Opalescenz eintritt, welche die Beobachtung stört, dagegen erreicht man seinen Zweck vollständig durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, bei deren Anwendung nicht allein das an Alkalien gebundene Chlor, die Harnsäure, der grösste Theil der PO_5 und SO_3, sondern auch die Farbstoffe entfernt werden.

a) Fluorescenz-Analyse. Die Prüfung einer Flüssigkeit auf ihr Fluorescenz-Vermögen geschieht am einfachsten in der Art, dass man sie in einem hohen Cylinder aus möglichst farblosem Glase von Oben betrachtet; man füllt das Beobachtungsrohr bis auf einige Centimeter vom Rande, umfasst das Gefäss mit der einen Hand über dem Rand der Flüssigkeit, hält das Rohr in verticaler Richtung gegen ein Fenster und sieht von Oben durch die Flüssigkeitssäule auf einen dunkeln Untergrund, indem man die andere hohle Hand als Ocular benützt, um dem Auge den Eindruck fremden Lichtes fern zu halten. Mit der Länge der Flüssigkeitsschichten wächst die Intensität der Reaction und hat auch die Form des Bodens der Röhre einigen Einfluss darauf; flache und nament-

*) Später fand Kerner, dass Schönbein bereits die Aufhebung der Chininfluorescenz durch die Wasserstoffsäuren von Chlor, Brom und Jod beobachtet hat.

lich concave Böden (wie sie die Reagircylinder haben) sind besser als convexe Einstülpungen. Ist man im Zweifel, ob in einem gegebenen Falle noch Fluorescenz stattfindet, so betrachtet man die Flüssigkeit gleichzeitig mit einer daneben gehaltenen gleich hohen Schichte destillirten Wassers; umgekehrt lassen sich auch durch Vergleichung einer gefundenen Fluorescenz mit der von Lösungen mit bekanntem Gehalte approximative quantitative Schätzungen vornehmen. Will man sich auf Beobachtuugen im Tageslicht beschränken, so lässt man sich einen flachen, im Inneren geschwärzten Holzkasten mit Schiebdeckel anfertigen (Taf. I. Fig. 1), der als Träger einer Reihe vou Proberöhren dient; zieht man den Deckel in die Höhe bis an das Niveau der Lösungen und hält den Kasten mit der offenen Seite gegen ein Fenster, so lässt sich hinter dem aufgezogenen Schieber die Reaction einer Serie von Lösungen leicht übersehen und vergleichen. Weit zuverlässiger und schärfer hann jedoch die optische Erscheinung wahrgenommen werden, wenn man sich des jeder Zeit anwendbaren electrischen Lichtes bedient. Kerner hat zu diesem Zwecke Fluoreskope construirt, welche sich bequem handhaben und zu jeder Art von Fluorescenzanalyse anwenden lassen. Aus Fig. 2, 3 und 4 Taf. I. ist deren Einrichtung ohne weitere Erklärung ersichtlich; es sind innen geschwärzte Etuis mit Geissler'schen Röhren, deren Kautschukverbindungen mit den Aussenseiten eine leichte Bedienung (d. h. Füllung durch Aufsaugung mit Kugelpipetten und Entleerung) gestatten. Die Beobachtung der Farbenerscheinung geschieht durch pyramidale Trichter, durch welche ausschliesslich derjenige Theil der Röhren, wo die Reaction stattfindet, in Sehweite und unabhängig von äusseren Lichteindrücken ins Gesichtsfeld tritt. Bei Apparat Fig. 2 füllt man den einen Schenkel der U förmigen Röhre mit der zu prüfenden Flüssigkeit, den anderen mit Solutionen von bekanntem Gehalt (und beziehungsweise reinem Wasser); Apparat Fig. 3 *) enthält ein System von 4 Röhren mit verschiedenem Licht (violettem in farbloser Spirale, weissem in farbloser Spirale, violettem in grüner Spirale und weissem in grüner Spirale) und 8 Abtheilungen zum Einfüllen der Lösungen. Da nicht jedes Auge für alle Farbenübergänge gleich empfindlich ist, so kann man sich bei letzterem Apparate dasjenige Licht wählen, bei dem man eine ganz schwache Fluorescenz noch am deutlichsten wahrnimmt und lassen sich auch durch einen starken Funken-

*) Auf der Zeichnung Fig. 3 ist der Beobachtungstrichter weggeblieben, bei der Röhre Fig. 4 das Etui.

inductor acht Flüssigkeitsbehälter auf einmal beleuchten, was die vergleichende Beobachtung wesentlich bequemer macht. Mit einer Geissler-schen Röhre von der Einrichtung nach Fig. 4 suchte K. zu ermitteln, ob sich die Empfindlichkeit der Reaction durch Verlängerung der Flüssigkeitsschichte ebenso steigern lässt, wie bei den Beobachtungen im Tageslicht, was aber nicht der Fall ist. Die Fluorescenzanalyse mit den beschriebenen Fluoreskopen hat, abgesehen von der Unabhängigkeit vom Tageslicht, den Vortheil, dass ganz kleine Flüssigkeitsmengen (15—30 CC.) zur Prüfung ausreichen.

b) Fluorescenz der Chinaalkaloïde.

Nicht alle Chinabasen besitzen die Eigenschaft zu fluoresciren*) gleichmässig. Mehrere derselben zeigen dieses optische Verhalten gar nicht, was für die differentielle Charakteristik dieser nah verwandten Körper von Interesse ist. Kerner hat bereits früher seine Ansicht dahin ausgesprochen, dass die Chinaalkaloïde ihrer chemischen Zusammensetzung nach zwei scharf gesonderte Gruppen bilden, nämlich;

1) Basen der Chiningruppe mit der Formel: $C_{40}H_{24}N_2O_4 + xHO$,

2) « « Cinchoningruppe mit der Formel: $C_{40}H_{24}N_2O_2$.

Obschon nun den Körpern dieser beiden Classen ausser ihrer gemeinschaftlichen Formel noch andere collective Merkmale**) zukommen, so besitzen doch einzelne gewisse Eigenschaften, worin sie sich wieder mehr dem Repräsentanten der anderen Gruppe nähern, und hat man z. B. aus dem einzigen Umstand, dass das Cinchonidin die Polarisationsebene nach links drehe***), wie das Chinin, auf eine nähere Verwandtschaft des ersteren zu letzterem, als zum Cinchonin schliessen zu können geglaubt. Es ist daher erwünscht, in dem Verhalten der verschiedenen Basen im Fluoreskop einen weiteren Beweis für die Charakteristik beider Classen aufzufinden.

Die Alkaloïde der 1. Gruppe — Chinin, Chinoidin, Chinidin, Con-

*) Der Dichroismus, welchen die Bisulphate, namentlich das von Cinchonin zeigen, ist nicht mit Fluorescenz zu verwechseln.

**) Vgl. diese Zeitschrift 1. 150.

***) Die von dem Verf. als Cinchonidin angesehene Base verschiebt übrigens — wie derselbe bemerkt — die Polarisationsebene nach rechts, wie das Cinchonin.

chinin (β Chinidin)*) — zeigen ein ziemlich gleichmässig starkes Fluorescenzvermögen, während von denen der 2. Gruppe das Cinchonin verhältnissmässig schwach und das chemisch reine Cinchonidin gar nicht fluorescirt. K. schloss aus dem vollständigen Fehlen der Reaction bei letzterem, dass das Cinchonin im Zustande vollkommenster Reinheit wohl ebenfalls nicht fluoresciren werde und behandelte sein zu den Versuchen verwandtes Präparat (das möglichenfalls etwas Chinidin eingeschlossen haben konnte) wiederholt mit grösseren Mengen Aether. Der von diesem Lösungsmittel (durch welches auch Cinchonidin vom Chinidin zu trennen ist) nicht aufgenommene Antheil des Alkaloides hatte zwar sein Fluorescenzvermögen um 20—30% vermindert, aber doch nicht ganz verloren. Immerhin ist der Unterschied in der optischen Erscheinung für beide Basengruppen ein sehr bedeutender.

Beim Chinin, Chinoidin**), Conchinin und Chinidin kann bei Tageslicht die Fluorescenz noch in Lösungen

von 1 : 500000

und im Fluoreskop (je nach der Stärke des Inductors) noch in Lösungen von

1 : 2000000 — 1 : 8000000

wahrgenommen werden; während sich bei vollkommen chinidinfreiem Cinchonin die Reaction im Tageslicht sowohl als durch das Instrument höchstens bis zu einer Verdünnung

von 1 : 40000 — 1 : 50000

erkennen lässt, und für dasCinchonidin das vollständige Fehlen der Fluorescenz als ein Kriterium absoluter***) Reinheit gelten kann.

*) Annalen der Ch. und Ph. CXLVI, 357. O. Hesse hat die von K. „Chinidin" genannte Base näher untersucht und ihr den Namen „Conchinin" beigelegt. Obschon der Name nichts zur Sache thut und da die trefflichen Arbeiten von Hesse mehr zur Klärung beitragen, als der Namenwechsel, so ist K. dafür, dass zur Vereinfachung und Verschärfung der Nomenclatur der Chinabasen diese neue Bezeichnung acceptirt und beibehalten wird.

**) Chinoidin fluorescirt, so lange die Verdünnungen seiner Lösungen noch eine gelbe Färbung zeigen, selbstverständlich grün.

***) Diese Eigenschaft kann von dem Cinchonidin des Handels nicht verlangt werden, da die Darstellung eines gar nicht fluorescirenden Präparates nur durch eine sehr umständliche Reinigung gelingt und keinen praktischen Nutzen hat.

Von den obsoleten Chinaalkaloïden prüfte K. nur das Paricin *), als das Einzige, von dessen Berechtigung einen besonderen Namen **) zu tragen, er sich bis jetzt überzeugen konnte. Dasselbe unterscheidet sich ganz wesentlich von allen übrigen Basen der Chinarinde durch die Unlöslichkeit seines salpetersauren Salzes; es zeigt in schwefelsaurer Lösung ebenfalls keine Spur von Fluorescenzerscheinung.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Intensität der Reactionen übt die Qualität und Quantität der Säuren, in denen die Alkaloïde gelöst sind. Organische Säuren wirken im Allgemeinen schwächer als Mineralsäuren, während unter den letzteren die Wasserstoffsäuren der Halogene die Reaction ganz aufheben. Sind nur kleine Mengen von Chloriden etc. zugegen, so lässt sich die Fluorescenz durch Zusatz grosser Ueberschüsse von NO_5, wenn auch nicht in voller Stärke, wiederherstellen. Besonders kräftig zeigt sich die Schwefelsäure, am stärksten aber die Salpetersäure, deren ausschliesslicher Benutzung zu Fluorescenzversuchen besonders auch deshalb der Vorzug zu geben ist, weil nicht leicht ein Fall eintreten kann, wo auf Zusatz derselben die absolute Klarheit beeinträchtigt wird und opalescirende Flüssigkeiten für die Fluorescenzanalyse durchaus ungeeignet sind. Erhöhte Temperatur schwächt die Erscheinung und hebt sie bei sehr verdünnten Solutionen ganz auf. Da auch das quantitative Verhältniss der anwesenden Säuren auf die Stärke der Reaction nicht ohne Einfluss ist, so fertigt man die Verdünnungen nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer ganz verdünnten Salpetersäure (circa 10 CC. im Liter Wasser) an.

c) Prüfung des Harns auf Chinin mit dem Fluorescop.

Wie bereits bemerkt muss derselbe durch Behandlung mit einer concentrirten Solution ***) von Hg_2O,NO_5 dazu vorbereitet werden. Man versetzt eine abgemessene Menge Harn (25—50 CC.) so lange mit dem

*) Von Winckler aus der braunen Para-Rinde und der Jaen pallida erhalten.

**) Die meisten übrigen unter der Bezeichnung „Aricin, Cinchovatin, Blanchinin, Pitoyin“ beschriebenen Alkaloïde entpuppten sich als Chinidin, Cinchonidin oder Conchinin, oder als amorphe Modificationen der letzteren. Unter der Bezeichnung „Aricin“ ist K. z. B. ein Handelspräparat unter die Hände gekommen, welches aus einer Mischung von Chinidin und Cinchonidin bestand.

***) Käufliches Quecksilber wird bei gelinder Wärme mit der Vorsicht in conc. NO_5 gelöst, dass immer etwas überschüssiges Hg vorhanden bleibt. Die nach dem Erkalten des Filtrates erhaltenen Krystalle werden auf Fliesspapier getrocknet und fein zerrieben in kochendes Wasser eingetragen, in dem sich

Reagens, bis kein Niederschlag mehr entsteht und ein kleiner Ueberschuss des Fällungsmittels sich durch Schwarzfärbung eines Probetropfens mit NaO,CO_2 zu erkennen gibt, filtrirt sofort und wäscht den Niederschlag mit so viel Wasser nach bis Filtrat und Waschwasser zusammen in einfacher multipler Proportion zu dem ursprünglichen Volumen des Harns stehen. Gewöhnlich reicht man mit der Verdoppelung des letzteren vollständig aus. Von der ursprünglichen Färbung des Harns ist nach dieser Operation höchstens ein lichtgelber Schein übrig geblieben, und, wenn nicht allzu kleine Mengen Chinin vorhanden sind, nimmt man schon während der Filtration bei Tageslicht die Fluorescenz wahr. Durch Betrachtung im Fluoreskop lässt sich noch ein Gehalt von $^1/_{2000000}$ (= ein Milliontel im ursprünglichen Harnvolumen) mit Schärfe erkennen und selbst über diese Verdünnung hinaus bei Anwendung eines starken Apparates, und wenn man die Flüssigkeit ganz farblos macht. Durch Einleiten einiger Blasen SH ist dies vollständig zu erreichen, indem das ausfallende Hg_2S den letzten Rest von Farbstoff einschliesst. Die sämmtlichen Operationen lassen sich in 10—12 Minuten vollziehen. Auch approximative Schätzungen des vorhandenen Chinins können in der Weise vorgenommen werden, dass man entweder Lösungen von bekanntem Gehalt mit der zu prüfenden vergleicht, oder die letztere so lange mit gemessenen Mengen angesäuerten Wassers verdünnt, bis die Reaction im Apparate kaum mehr sichtbar wird. Hat man sich auf die Tragweite seines Instrumentes eingeübt, so lässt sich hiernach der ungefähre Gehalt des ursprünglichen Harns an Chinin taxiren. Von allen q u a l i t a t i v e n Prüfungsmethoden auf Chinin im Urin ist die beschriebene jedenfalls die e m p f i n d l i c h s t e und s i c h e r s t e und, da die meisten Aerzte im Besitze von Inductionsrollen *) sind oder sich solche leicht verschaffen können, so scheint d. Verf.

---

etwas Hg befindet. Es fällt hierbei ein basisches Salz aus und die Flüssigkeit wird schwarz durch ausgeschiedenes Hg_2O. Man setzt nun so lange tropfenweise concentr. NO_5 zu, bis sich das Hg_2O und das basische Hg-Salz eben wieder gelöst haben und filtrirt noch heiss. Nach vollständigem Erkalten giesst man die Flüssigkeit von den noch etwa ausgeschiedenen Krystallen in das Standgefäss ab, welches stets ein wenig Hg enthalten muss. Auf diese Art wird das Reagens in stets gleichmässiger Concentration und mit dem geringst möglichen Ueberschuss von Salpetersäure erhalten:

*) Zu der Stromerzeugung hält K. die sog. Flaschenbatterien (Kohlen-Zink-Elemente, die mit $KO,2CrO_3$ und SO_3 beschickt werden) für die bequemsten. Sie geben zwar keinen constanten Strom, empfehlen sich aber durch ihre Ge-

das empfohlene Verfahren bei den Praktikern Aufnahme zu verdienen. — Verwechslungen mit anderen fluorescirenden Substanzen im Harn sind nicht möglich, da sich alle Wahrnehmungen dieser Art bis jetzt nur auf alkalisch reagirenden Harn beziehen. Schönbein und der Berichterstatter haben über solche Erscheinungen *) Mittheilungen gemacht, und M. Jaffé **) zeigte neuerdings, dass die Fähigkeit zu fluoresciren einem gewissen Harnpigmente bei Zusatz geringer Mengen von Chlorzink regelmässig zukomme, aber ebenfalls nur während der Alkalescenz. Schon R. Boyle ***) benutzte die Erscheinung der Fluorescenz zu einer differentiellen Reaction, indem er mit dem aesculin-haltigen Auszuge des Griesholzes auf die saure oder alkalische Eigenschaft einer Flüssigkeit prüfte und die Letztere für eintreffend ansah, wenn er das Schillern wahrnehmen konnte. Da aber weder Aesculin, noch das früher officinelle Lign. Nephriticum medicinische Anwendung finden und diese Substanzen ausserdem nur bei Gegenwart von freiem Alkali fluoresciren, so dürfte die Möglichkeit einer Verwechslung mit Chinin im Harn ausgeschlossen sein; das Cubaholz enthält zwar eine Substanz †), welche in saurer Lösung, aber nur bei Gegenwart eines Thonerdesalzes, grün schillert, wird aber wohl schwerlich je den Gehalt eines Nierensecretes beeinflussen. Nur von einem zuweilen im Harn vorkommenden Stoffe ist dem Verf. die Möglichkeit der Fluorescenz bei saurer Reaction bekannt. Pflüger ††) hat gezeigt, dass Solutionen von Galle in concentrirter Schwefelsäure im durchgehenden Lichte dunkelroth und im auffallenden Lichte prachtvoll grün erscheinen. Verdünnt man solche Lösungen mit viel Wasser und filtrirt nach vollständigem Erkalten von den ausgefallenen Gallensäuren ab, so zeigt die Flüssigkeit im Tageslicht noch einen leichten grünen Schiller, aber merkwürdigerweise gibt sich diese Erscheinung nicht im Fluoreskop zu er-

ruchlosigkeit und die wochenlange Wirksamkeit. Inductionsrollen, die 5 Mm. lange Funken geben, reichen in den meisten Fällen aus. Apparate dieser Art und Fluoreskope nach Kerners Angabe hat Hr. Mechaniker W. Albert in Frankfurt a. M. stets zu mässigen Preisen vorräthig, ebenso die Flaschenbatterien.

*) K. hat selbst auch mehrfach in pathologischem (besonders diabetischem) Harn im Stadium der alkalischen Gährung Fluorescenz beobachtet.

**) Centralbl. f. d. m. W. 1869. Nr. 12. Diese Zeitschrift Bd. 9. p. 150.

***) R. Boyle, Experiment. et consider. de coloribus P. III, Exper. X; und Corollarium Exper. X.

†) Goppelsröder. Diese Zeitschr. Bd. 7, 195.

††) Allgem. medic. Central. Zeitung 1860, No. 23.

kennen, ist deshalb wohl keine wahre Fluorescenz und verschwindet ausserdem bei der Behandlung mit Hg_2O,NO_5.*)

Verdünnte salpetersaure Chininlösungen werden durch salpetersaures Quecksilberoxydul nicht gefällt, dagegen reduciren concentrirte Solutionen des Alkaloïdes in Salpetersäure bei längerer Digestion das Reagens partiell, was jedoch auf die qualitativen und quantitativen Fluorescenzverhältnisse ohne Einfluss bleibt.

Die beschriebene Reinigung mit der Quecksilbersolution dürfte wohl noch mehrfach bei zoochemischen Untersuchungen zu verwerthen sein; so gelingt es z. B. ziemlich leicht, die Anwesenheit von Kreatinin in dem so gereinigten Harn direct, d. h. ohne vorherige Einengung zu diagnosticiren. Erwärmt man die von dem letzten Hg-Antheil befreite Flüssigkeit zur vollständigen Vertreibung des SH, oxydirt die letzten Spuren dieses Gases durch einige Tropfen Salpetersäure und setzt der Flüssigkeit noch warme Phosphormolybdänsäure zu, so findet man nach dem Erkalten und einigem Stehen (vollständig in 24—36 Stunden) die Kreatininverbindung**) an den mit einem Glasstab geriebenen Wänden des Probegefässes anhaftend und auf der Flüssigkeit schwimmend abgeschieden.

5) Quantitative Chininbestimmungen in Excreten. Will man sich nur über die ungefähren Mengenverhältnisse, in denen eingenommenes Chinin durch den Harn zur Wiederausscheidung gelangt, ein Bild verschaffen, so reicht dazu die Fluorescenzanalyse ebenso aus, wie die auf Beobachtung der Farbennuance beruhende Zuckerprobe von J. Vogel***); für genaue Resorptionscontrolen muss aber in Ermangelung einer zuverlässigen Titrirmethode der gewichtsanalytische Weg eingeschlagen werden.

Zur Ausfällung des Alkaloïds aus dem Harn lassen sich hauptsächlich Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphorvanadinsäure und Kaliumquecksilberjodid mit Vortheil anwenden. Am weitgehendsten ist die Ausscheidung durch Kaliumquecksilberjodid und würde sich deshalb dessen Anwendung zur quantitativen Chininbestimmung ausschliesslich empfehlen, wenn das Chininquecksilberjodid nicht die lästige

*) Vergleiche Jaffé diese Zeitschr. Bd. 9. p. 150.

**) Die Ausscheidung des phosphormolybdänsauren Kreatinins erfolgt zwar auch aus frischem (ungereinigtem) Harn, aber nicht so vollständig und sehr unrein.

***) Neubauer und Vogel, Analyse des Harns, 5. Aufl. pg. 253.

Eigenschaft zeigte, aus verdünnten Lösungen des Alkaloïds gefällt, hartnäckig in Form eines öligen Harzes suspendirt zu bleiben, weshalb seine Trennung von der Flüssigkeit durch Decantiren oder Filtriren nur schwierig und meist nicht ganz vollständig bewerkstelligt werden kann. Durch Vermischen solcher opalisirender Flüssigkeiten mit fein zertheiltem gereinigtem Beinschwarz, welches beim Ablagern das Harz einschliesst, lässt sich dieser Uebelstand einigermaassen beseitigen und hat K. in dieser Weise bei quantitativen Bestimmungen mit $KHgJ_2$ befriedigende Resultate erhalten, obschon bei Fällungen aus sehr verdünntem Chininharn (1 Chinin auf 200000 Harn) immerhin Fehler von minus 0,9—2,0 % möglich sind.

Man säuert den Harn stark mit dil. SO_3 an, setzt das Reagens in geringem Ueberschuss und nach erfolgter Fällung eine kleine Menge feingeschlämmtes Beinschwarz zu und lässt 1—2 Stunden stehen. Nachdem der grösste Theil der überstehenden klaren Flüssigkeit mit Hülfe eines Hebers entfernt worden, filtrirt man die chininquecksilberjodidhaltige Kohle ab, wäscht aus, bringt das Filter sammt seinem Inhalt in das Fällungsgefäss, an dem gewöhnlich ein Theil der harzigen Ausscheidung haften bleibt, zurück, fügt Alkohol und etwas Natronlauge bis zur starken Alkalescenz zu, und zersetzt die Quecksilberverbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Nachdem der Ueberschuss des Gases durch Erwärmen des Gemisches im Wasserbade beseitigt ist, wird filtrirt, das Zurückbleibende durch Auswaschen mit heissem Weingeist vollständig erschöpft, Filtrat und Waschflüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und der Weingeist durch Verdunsten entfernt. Aus dem verbleibenden, nöthigenfalls noch einmal gesäuerten, mit etwas Wasser aufgenommenen und filtrirten Rückstande wird das Alkaloïd durch Natronlauge gefällt, auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, bei 100° scharf ausgetrocknet und sein Gewicht durch die Wage bestimmt. Für je 10 CC. Filtrat und Waschwasser bringt man eine Correctur von 0,0036 in Rechnung. Die von Meyer vorgeschlagene Zersetzung der Alkaloïd-Quecksilberjodid-Verbindungen durch alkalische Zinnchlorürsolution hat sich bei K. für Chinin und speciell für dessen Bestimmung im Harn nicht bewährt und dürfte sich die vorstehende Methode überhaupt auch wegen der vielen, theilweise sehr zeitraubenden Operationen, welche die Wiederausscheidung des Quecksilbers erfordert, gegenüber der weit einfacheren Anwendung der mit Phosphorsäure gepaarten Metallsäuren von Molybdän, Wolfram und Vanadin zur Fällung und Isolirung des Alkaloïds weniger empfehlen. Von den letzteren verdient die Phosphormolybdänsäure, wenn es sich um sehr

kleine Mengen von Chinin handelt und man die gleichzeitige Fällung der physiologischen Ammoniumbasen nicht scheut, sondern besonders bezweckt, den Vorzug, wogegen K. im Allgemeinen die Phosphorwolframsäure höher schätzt, weil sie im Harn nicht die unangenehmen Farbenveränderungen bewirkt, wie die $PO_5,20MoO_3$ und das Kreatinin und Ammoniak, in der Verdünnung wie diese Basen gewöhnlich zugegen sind, nicht oder nur in sehr kleinen Antheilen fällt; am sichersten wird deren gleichzeitige Abscheidung bei Anwendung der Phosphorvanadinsäure vermieden. Die Benutzung zur Ausfällung des Alkaloïdes und dessen Reindarstellung geschieht bei jeder dieser drei Metallsäuren in der gleichen Weise.

Für Bestimmungen, bei denen mehr auf die Erzielung eines raschen Resultates, als auf absolute Genauigkeit gesehen wird, — also in den meisten praktischen Fällen — genügt der folgende einfache Weg. Man schlägt die Base aus dem mit Salpetersäure versetzten, von einem etwaigen Albumingehalt durch Kochen befreiten Harn mit überschüssiger Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure oder Phosphorvanadinsäure nieder, decantirt nach mehrstündigem Stehen die klare Flüssigkeit, filtrirt den Niederschlag auf einem glatten, möglichst kleinen Filter ab, wäscht denselben mit Wasser, dem eine geringe Menge des Fällungsmittels zugesetzt wird, aus, spült ihn mit möglichst wenig Wasser in ein kleines Becherglas und zersetzt ihn durch Zusatz der nöthigen Quantität concentrirter Natronlauge und Digestion damit. Ammoniak, Kreatinin, Caffeïn (nach Benutzung der $PO_5,20MoO_3$) und die Metallsäuren gehen in Lösung, während das Chinin als Chininhydrat ausgeschieden bleibt. Man filtrirt es auf ein gewogenes kleines Filter ab, wäscht mit thunlichst kleinen Quantitäten Wasser, aber vollständig aus (wofür die oben besprochene Correctur zu berücksichtigen ist), trocknet und wägt. Die Resultate fallen leicht um 0,3—1,5 % zu hoch aus, weil bei unvollkommener Vertheilung der metallsauren Niederschläge in dem NaO haltigen Wasser kleine Antheile derselben unzersetzt bleiben, wendet man dagegen einen zu grossen Ueberschuss von Natronlauge zur Zersetzung an, so erhält das stark alkalische wolframsaure Natron mehr Chinin in Lösung, als alkalisches Wasser, und da die Correctur von 0,0036 pr. 10 CC. in diesem Falle nicht mehr ganz richtig, so kann diese Gewichtsbestimmung auch Fehler von minus 1—3 % veranlassen.

Vollkommen authentische Zahlen lassen sich bei Anwendung der Phosphorwolframsäure und besonders der Phosphorvanadinsäure erhalten, wenn das Chinin aus den metallsauren Salzen durch Barythydrat und

Alkohol ausgezogen wird. Man dampft die mit gleichen Theilen Weingeist und gesättigtem Barytwasser innig gemischten Niederschläge zur Trockne ein, nimmt den Rückstand zur Entfernung des überschüssigen BaO,HO mit kohlensäurehaltigem Alkohol auf, oder leitet nöthigenfalls noch etwas Kohlensäure ein, entfernt die freie und halbgebundene Kohlensäure durch Erwärmen, filtrirt und erschöpft den Barytniederschlag vollständig durch Auswaschen mit kochendem Weingeist. Durch Verdampfen der geistigen Lösung in einer tarirten Platinschale, Trocknen und Wägen erfährt man die Menge des gefundenen Chinins. Der Vorsicht halber wird das harzige Alkaloïd zur Controle durch Glühen zerstört und die Schale zurückgewogen; war der ursprüngliche, durch die Metallsäuren im Harn erzeugte Niederschlag nicht genügend ausgewaschen, oder enthielt das Barytwasser Spuren löslicher Mineralsalze, so ergibt sich ein kleiner Rückstand, dessen Gewicht von dem ursprünglichen Resultat abzuziehen ist. — Die Phosphormolybdänsäureniederschläge des Harns lassen sich in dieser Weise nicht direct auf Chinin verarbeiten, weil die so erzielten weingeistigen Lösungen auch NH_4O,CO_2, Kreatinin (beziehungsweise Sarkosin oder Methylhydantoin) enthalten; das Alkaloïd muss in diesem Falle von den genannten Substanzen durch Auflösen des Alkoholrückstandes in saurem Wasser, Fällen mit Natronhydrat, Trocknen und Wägen bestimmt werden, während man aus der Gewichtsdifferenz die ungefähre Gesammtmenge der gefällten löslichen Stickstoffbasen erfährt. Enthält der Harn weniger Chinin als 1 : 50000, was man leicht durch eine Fluorescenzprobe oder eine Probefällung mit $PO_5,20MO_3$ abschätzen kann, so ist es rathsam, ihn vor der Ausfällung entsprechend einzuengen.

In den meisten Fällen genügt für den Arzt die Beobachtung der quantitativen Ausscheidung des Chinins durch den Harn, bei wissenschaftlichen Untersuchungen über die Aufsaugungsfähigkeit einzelner Theile des Darmkanals und die Ausscheidungsverhältnisse in Krankheiten, welche von einer Störung der Resorptions-Function der Darm-Schleimhäute und -Drüsen begleitet sind, muss man sich aber auch zu der an und für sich sehr lästigen Analyse der Darmcontenta und der Faeces entschliessen. K. hat sich das Widerliche solcher Arbeiten durch die folgende Art zu operiren wesentlich erleichtert.

Man lässt von der Versuchsperson die Ausscheidungen des Rectums, sorgfältig getrennt von dem Nierensecret, in einem kleinen, flachen, tarirten Porzellangefäss auffangen, welches unter einer Glasglocke luftdicht

verwahrt werden kann. Sind die Stühle sehr consistent, so übergiesst man sie (nach dem Wägen) mit einer kleinen Menge warmen Wassers und lässt sie unter der Glocke maceriren, bis sie gleichmässig breiig geworden; haben sie dagegen von vornherein eine weiche Beschaffenheit, so kann die Desinfection sogleich vorgenommen werden. Es geschieht dies, indem man die Substanz mit der gleichen Gewichtsmenge trockenen, frisch gelöschten Kalkhydrates innig vermischt und hierauf unter der Glocke über concentrirter Schwefelsäure vollständig austrocknen lässt. Die Masse ist dann meist ganz geruchlos und kann fein gerieben und ohne alle Belästigung weiter verarbeitet werden. Durch wiederholtes Auskochen des Pulvers mit Alkohol erhält man eine Lösung, welche direct zur qualitativen und quantitativen Chininprüfung dienen kann. Die qualitative Probe im Fluoreskop wird, wie oben beschrieben, durch Behandlung der Solution mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, Filtration, Einleiten von Schwefelwasserstoff etc. vorbereitet und ausgeführt, während es vor der quantitativen Abscheidung des Chinins zweckmässig ist, die geistige Lösung, welche öfters wegen eines Gehaltes an Fett opalescirt, durch Ausfällen des gelösten Kalkhydrates mittelst Kohlensäuregases, Erwärmen und Filtriren zu klären. Zur Fällung aus alkoholischen Flüssigkeiten eignet sich wiederum am besten die Phosphorvanadinsäure, doch kann dieselbe auch durch die nach Debray's Methode*) bereitete Phosphormolybdänsäure ersetzt werden. In den wässerigen Lösungen der Phosphorwolframsäure**) erzeugt Alkohol an und für sich einen Niederschlag, welcher sich zwar von der gefällten Alkaloïdverbindung durch genügendes Auswaschen mit Wasser wieder trennen lässt, aber doch zu Täuschungen führen kann. Die unmittelbare Abscheidung des Chinins aus den alkoholischen Solutionen durch eine der Metallsäuren ist nicht allein bequem, sondern besonders bei der Untersuchung von Chymus aus Darmfisteln oder verschiedenen Darmparthien getödteter chininisirter Versuchsthiere nothwendig, um eine leichte Trennung von den Gallensäuren zu ermöglichen.

Der qualitative und quantitative Nachweis des Alkaloïds in serösen

---

*) Debray, Bullet. mens. de la Société chim. de Paris 1866, Juin pg. 404; im Auszug diese Zeitschr. Bd. 5, pg. 380.

**) Die Phosphorwolframsäure wird dargestellt durch Auflösen von 2 Theilen wolframsaurem Natron in 3 Theilen PO_5 (von 1,13 sp. G.) und 13 Theilen Wasser.

Flüssigkeiten geschieht ganz wie beim Harn angeführt, nur muss der Albumingehalt vorher sorgfältig beseitigt werden; für die Aufsuchung im Blutplasma schlägt man dagegen am besten den bei der Analyse der Faeces befolgten Weg ein.

Zur Entdeckung der Gallensäuren. Bogomoloff*) benutzt die von Frerichs beobachtete Thatsache, dass die durch Schwefelsäure veränderten Gallensäuren, durch Oxydation schön gefärbte Verbindungen geben, zu Entdeckung derselben. Die weingeistige Gallensäurelösung aus der Galle nach der Methode von Plattner (aus dem Harn nach Hoppe) dampft man in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade ein, dafür sorgend, dass der Rückstand eine möglichst gleiche Schichte am Boden und den Wandungen der Schale bildet. Bringt man jetzt auf die Wandung mittelst eines Glasstäbchens vorsichtig ein oder zwei Tropfen Schwefelsäure und auf dieselbe Stelle ebenso vorsichtig einen oder einige Tropfen Alkohol, so tritt bald ein Farbenregenbogen ein, dessen Farben in folgender Weise geordnet sind. Im Centrum der Säule ist Gelb, dann folgt Orange, Roth, dann Rosenroth (Rubinfarbe), Violett, Indigoviolett, Indigoblau und endlich nach einigen Stunden wird die ganze Schicht gleichmässig indigoblau. Nach 2 Tagen geht die Farbe in eine schmutzig grüne über. Weingeist und Schwefelsäure muss man sehr vorsichtig zusetzen, da bei unvorsichtiger Ausführung entweder eine kirschviolette, der Pettenkofer'schen Probe ganz ähnliche Farbe, oder eine unklare Mischung von Farben erhalten wird. Bei sehr geringen Mengen kann man die Reaction auch unter dem Mikroskope machen. Zu diesem Zweck legt man ein Stückchen Gallensäure auf das Objectgläschen, setzt erst vorsichtig einen Tropfen Schwefelsäure zu, dann einen Tropfen Weingeist und überlässt 20 Minuten der Ruhe. Bei guter Ausführung erhält man jetzt eine deutliche Reihe concentrischer Ringe, welche vom Centrum zur Peripherie zählend folgende Ordnung haben: gelb, roth, rosenroth, rosenviolett, violett, indigoviolett, indigoblau und grün. War die Reaction unvorsichtig gemacht, so erhält man im Centrum eine scharf indigoviolette Farbe und an der Peripherie eine indigoblaue, doch auch wenn die Reaction gut gelungen war, bleibt am anderen Tage nur Indigoblau bemerkbar, die übrigen Farben verschwinden. Die Reaction gelingt auch in einer weingeistigen Lösung gallensaurer Salze durch Zusatz eines oder weniger Tropfen Schwefelsäure und ist selbst noch bei hohen Verdün-

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft. 1869. p. 489.

nungsgraden deutlich. Verf. löste z. B. 15 Mgrm. gallensaure Salze in 3 CC. Weingeist, verdünnte diese Lösung mit Alkohol bis zu 15 CC. und verwandte hiervon 1 CC. = $^1/_3$ Mgr. zur Prüfung. Auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure traten die beschriebenen Farbenringe schön und deutlich ein.

Die quantitative Bestimmung des Albumins im Urin. Wie früher schon G. Lang und M. Haebler,*) so hat auch jetzt A. Bornhardt**) versucht, aus der Differenz der specifischen Gewichte des ursprünglichen und des durch Kochen von seinem Eiweissgehalt befreiten Urins, den Gehalt an Albumin quantitativ zu bestimmen. Nach den Versuchen von Haebler soll man die Differenz der specifischen Gewichte mit 210 multipliciren, um den Albumingehalt des Urins in Procenten direct zu erhalten. Ein von mir ausgeführter und Bd. 7. p. 513 d. Z. beschriebener Versuch lieferte jedoch mit diesem von Haebler gefundenen Quotienten nur 0,231 % Albumin, während die nach meiner Methode ausgeführte Gewichtsbestimmung 0,455 % ergab. A. Bornhardt fand nun im Mittel von 15 Versuchen die Verhältnisszahl 415, also beinahe noch einmal so gross wie Haebler. Mit dieser Zahl multiplicirt, gibt die von mir gefundene Differenz des specifischen Gewichts (0,0011) in der That den Procentgehalt zu 0,4565 %, während die Gewichtsanalyse 0,455 % lieferte. Nach Haebler soll man den Urin durch Kochen in einem Kolben mit angesetztem Verticalrohr von seinem Albumingehalt befreien und in der Länge dieses Verticalrohrs glaubt Bornhardt hauptsächlich die Abweichung der Resultate suchen zu müssen. Wie dem auch sei, wird der Urin nach dem Kochen und Abkühlen, vor der Filtration nicht wieder durch Zusatz von Wasser auf sein ursprüngliches Gewicht gebracht, so müssen ja die Resultate unter allen Umständen verschieden ausfallen. Durch Beseitigung des Albumins wird der Urin leichter, durch Verdampfen von Wasser beim Kochen, trotz Verticalrohr, wird derselbe schwerer. Die Resultate müssen also je nach der Dauer des Kochens mehr oder weniger falsch ausfallen. Das einzig richtige ist, den Urin in einem gut verschlossenen Glase so lange im Wasserbade zu erhitzen, bis sich das Eiweiss in dicken Flocken vollständig abgeschieden hat. Ist dieses erreicht, so lässt man verschlossen erkalten, filtrirt jetzt, und bestimmt unter Berücksichtigung der Tem-

*) Diese Zeitschrift Bd. 7. p. 513.

**) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft 1869, p. 814.

peratur das spec. Gew. zum 2ten Mal. Weitere Bestimmungen sind also erforderlich, um zu entscheiden, ob diese Methode Zutrauen verdient oder nicht.

C. Schacht*) prüfte auch die vor einiger Zeit von Méhu**) angegebene Methode den Albumingehalt des Urins quantitativ zu bestimmen. C. Schacht äussert sich wie folgt: «Arbeitet man genau nach der von Neubauer angegebenen Methode, so erhält man in kurzer Zeit gute Resultate. Die Filtration und das Auswaschen gehen glatt von Statten und beide können der vorgenommenen vollständigen Abscheidung des Eiweisses unmittelbar folgen, auch wenn nur geringe Mengen von Albumin in dem Harn enthalten sind. Will man dagegen mittelst der Méhu'schen Lösung das Albumin quantitativ bestimmen, und zwar in Harnen mit geringem Albumingehalt, so erfolgt die Abscheidung des letzteren nicht augenblicklich oder wenigstens nicht nach kurzer Zeit. Bis jetzt habe ich mich nicht von der Vortrefflichkeit der Méhu'schen Methode überzeugen können, besonders wenn die quantitative Bestimmung des Albumins in Harnen von geringem Albumingehalt stattfinden soll.»

Die von mir in meiner Harnanalyse 5te Aufl. p. 176 beschriebene Methode passt für Urin mit geringem wie mit bedeutendem Albumingehalt. Richtig und genau nach meiner Beschreibung ausgeführt, lässt sie in beiden Fällen nach meinen vielfachen Erfahrungen durchaus nichts zu wünschen übrig.

Zur Lehre von den Eigenschaften und der Abstammung der Harnpigmente. Max Jaffé***) hat schon früher im normalen Harn und gleichzeitig auch in der Galle ein Pigment gefunden, welches durch charakteristische, in saurer und alkalischer Lösung verschiedene spectroskopische Merkmale und Farbenerscheinungen ausgezeichnet ist und dessen Präexistenz vermittelst eben dieser Merkmale mit Leichtigkeit dargethan werden konnte. Jaffé nennt seinen neuen Körper Urobilin und der Zufall zeigte ihm, dass derselbe unter gewissen Umständen die prachtvollste Fluorescenzerscheinung darbietet. Bei einer Kreatininbestimmung nach meiner Methode sah Jaffé nämlich, ebenso wie ich†) schon vor mehreren Jahren, die alkoholische Harnextractlösung nach Entfernung des Kreatininchlorzinks prachtvoll fluoresciren, wodurch ihm ein Mittel

*) Arch. d. Pharm. Bd, 139. p. 19.

**) D. Zeitschr. Bd. 8. p. 522.

***) Archiv für patholog. Anatomie etc. Bd. 47. p. 405.

†) Diese Zeitschrift Bd. 3. p. 245.

geboten wurde, diesen interessanten Stoff weiter zu verfolgen. Als Material für die folgenden Untersuchungen benutzte Jaffé die stark gefärbten Urine von Fieberkranken, die das Urobilin stets in grosser Menge enthalten. Die Farbe solcher Urine variirt bekanntlich in vielfachen Nuancirungen zwischen roth und braun; alle zeigen mit grösster Deutlichkeit, häufig erst nach dem Verdünnen mit Wasser, einen Absorptionsstreifen γ zwischen den Frauenhofer'schen Linien b und F, ferner einen characteristischen Farbenwechsel bei Zusatz von Alkalien. Letztere Reaction erscheint häufig in so exquisiter Weise, dass Jaffé für diese Fälle das Urobilin als den einzigen färbenden Bestandtheil anzunehmen geneigt ist, während in anderen Fällen die Beimengung anderer Pigmente den Farbenwechsel weniger grell hervortreten lässt. In jedem Urin nun, welcher die genannten optischen Charaktere in exquisiter Weise darbietet, lässt sich ohne weitere Behandlung damit eine schöne Fluorescirung hervorrufen, wenn man ihn mit Ammon alkalisch macht, zu dem Filtrat etwas Chlorzinklösung setzt und den entstandenen Niederschlag abfiltrirt Bei einem gewissen relativen Mengenverhältniss des Ammons und Chlorzinks wird der Farbstoff beinahe vollständig gefällt und man erhält ein nur noch schwach gefärbtes Filtrat, welches aber immer noch deutlich fluorescirt, solange es noch eine Spur von Urobilin enthält. Man verfährt am besten auf folgende Weise: Der Urin wird mit einem nicht zu geringen Ueberschuss von Ammon versetzt, von den ausgeschiedenen Erdphosphaten abfiltrirt und zu dem Filtrat so lange eine Lösung von Chlorzink gegeben als der Niederschlag sich noch vermehrt. Die voluminösen Zinkniederschläge haben meistens eine schöne rothe oder rothbraune Farbe; sie werden sorgfältig mit kaltem, alsdann mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, darauf mit Alkohol ausgekocht und endlich bei gelinder Wärme vollständig getrocknet. Die gepulverte Masse wird darauf in Ammon gelöst, wobei nur ein geringer Rückstand bleibt, und die Lösung mit Bleizucker gefällt. — Der in der Regel intensiv roth gefärbte Bleiniederschlag wird mit kaltem Wasser, jedoch nicht zu lange, gewaschen, getrocknet und darauf mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zerlegt. So erhält man schliesslich eine saure Pigmentlösung, die folgende Charactere zeigt: Im concentrirten Zustande braun, wird sie beim Verdünnen erst rothgelb, bei fortgesetzter Verdünnung aber nicht gelb, sondern rosenroth. Bringt man eine concentrirte Lösung vor den Spectralapparat, so erscheint das Spectrum vom violetten Ende her bis etwa zur Linie b völlig dunkel; beim Verdünnen hellt

sich der dunkelste Theil allmählich auf und es bleibt schliesslich ein Absorptionsstreifen γ mit etwas verschwommenen Rändern zwischen den Linien b und F. Wird die Lösung durch Ammon alkalisch gemacht, so tritt derselbe Farbenwechsel wie beim Urin selbst ein: die rothgelbe oder rothe Farbe der sauren Lösung macht einer hellgelben, ins Grünliche spielenden Platz. Häufig zeigt die ammoniakalische Lösung schon an und für sich eine merkliche Fluorescenz, meistens aber ist dieses nicht oder nur in sehr geringem Grade der Fall. In dem letzteren Falle wird die Fluorescenz durch Chlorzink sofort hervorgerufen, in dem ersteren wenigstens bedeutend verstärkt. Wie das Chlorzink, verhalten sich auch alle anderen Zinksalze, ausserdem einige lösliche Kalksalze und Chlorbaryum, die letzteren freilich in weit geringerem Grade. Die alkalische Lösung dieses Pigments zeigt einen sehr characteristischen Absorptionsstreifen δ zwischen den Linien b und F, aber b näher als der Streifen der sauren Lösung γ. Bei Anwendung von Ammon tritt der Streifen δ nur schwach auf, stärker bei Anwendung von Kali und Natronlauge. Fügt man aber der ammoniakalischen Lösung, die an und für sich den Streifen gar nicht oder nur undeutlich zeigt, Chlorzink zu, so erscheint dasselbe sofort mit der grössten Schärfe. Der Streifen δ für die alkalische Lösung ist weit dunkler, schärfer begrenzt als der Streifen γ und bleibt auch bei den grössten Verdünnungsgraden sichtbar.

Zur Abscheidung des Pigments aus der Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol operirte Jaffé wie folgt: Die Lösung wird mit etwa dem halben Volum Chloroform vermischt und sodann mit einem grossen Ueberschuss von destillirtem Wasser geschüttelt. Nachdem die Chloroformlösung sich klar abgesetzt, wird sie durch einen Scheidetrichter entfernt und auch 1—2 Mal mit Wasser gewaschen. Sobald die Waschflüssigkeit sich zu färben beginnt, hebt man die Chloroformlösung ab und unterwirft sie der Destillation. Der Rückstand ist amorph, harzähnlich, hat eine rothe Farbe und löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform erst mit braungelber, bei der Verdünnung mit gelber, schliesslich mit schwach rosenrother Farbe. Diese Lösungen reagiren vollständig neutral und zeigen an und für sich schon eine beträchtliche Fluorescenz, so stark beinahe als sie sonst nur nach Chlorzinkzusatz beobachtet wurde. Im Spectralapparat zeigen sie dieselben scharf begrenzten Absorptionsstreifen (δ) wie alkalische Lösungen. Auf Zusatz von Chlorzink ohne Ammon entsteht in alkalischer Lösung keine Trübung, keine erhebliche Zunahme der Fluorescenz; war aber die Lö-

sung in durchfallendem Lichte gelb, so tritt sofort die schon oben erwähnte Umwandlung der Farbe in ein schönes Roth ein.

Das Urobilin ist nicht mit dem schönen rothen Farbstoff der bekannnten Ziegelmehlsedimente identisch. Wenn auch in vielen der Sedimente das Urobilin unzweifelhaft vorkommt, so scheint es in anderen vollständig zu fehlen oder in Gemeinschaft mit einem oder mehreren anderen, durch ihr ganzes Verhalten verschiedenen, Pigmenten zu existiren. Uebrigens hat Jaffé das Urobilin als rothen Farbstoff auch aus Harn von normaler gelber Farbe, der keine Spur solcher Sedimente absetzte, dargestellt.

Vorkommen des Urobilins im normalen Harn. Jaffé hat sich auch durch die Untersuchung des Urins von 45 gesunden Individuen überzeugt, dass das Urobilin ein nie fehlender normaler Harnbestandtheil ist. Wo die directe spectroskopische Untersuchung des frischen Harns im Stiche lässt, kann man die Anwesenheit der Urobilins im normalen Harn in folgender Weise constatiren: Man fällt 1—200 CC. des Urins mit Bleiessig und zerlegt den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit oxalsäurehaltigem Alkohol. Falls diese Lösung — was nur selten der Fall ist — noch keine deutlichen Absorptionsstreifen erkennen lässt, wird sie mit Chloroform versetzt und mit destillirtem Wasser geschüttelt. Auf diese Weise erhält man nicht allein, ohne die durchaus zu vermeidende Anwendung von Wärme, das Urobilin in concentrirter Lösung, sondern es werden auch durch das Waschwasser diejenigen Stoffe entfernt, welche durch ihre absorbirende Einwirkung auf den blauen und violetten Theil des Spectrums die Präcision des Streifens stören. Macht man die saure alkoholische Lösung des Bleiniederschlags, wenn sie den Streifen γ deutlich zeigt, durch NH_3 alkalisch, so zeigt das Filtrat nach Chlorzinkzusatz exquisite Fluorescenz und im Spectrum mit grosser Deutlichkeit den Streifen δ. — Zur Reindarstellung des Urobilins aus normalem Harn ist jedoch das eben beschriebene Verfahren mit Chlorzink und Ammon nicht anwendbar, man muss auch hierzu die Fällung mit Bleiessig wählen. Der Bleiniederschlag einer möglichst grossen Harnmenge wird gewaschen, getrocknet und dann mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Auskochen mit Weingeist wird der Niederschlag mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure zerlegt, die jetzt resultirende Lösung mit Ammon übersättigt, das Filtrat mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnt und nunmehr mit Chlorzink versetzt. Es entsteht eine reichliche Fällung von braunrother Farbe; das Filtrat ist immer noch

ziemlich stark gefärbt, enthält aber nur noch wenig Urobilin, dagegen grosse Mengen der anderen Harnpigmente. Der Chlorzinkniederschlag wird darauf, wie oben beim Fieberharn angegeben, behandelt.

Jaffé machte ferner die interessante Beobachtung, dass frisch entleerte, sehr blasse Urine, welche keine Spur eines Absorptionsstreifens zeigten, beim Stehen an der Luft dunkler wurden und nur den das Urobilin charakterisirenden Streifen, dunkel und scharf begrenzt, im Spectrum erkennen liessen. Solche Urine zeigen, sobald der Streifen γ deutlich erscheint, auf Zusatz fixer Alkalien auch den Streifen δ und durch Ammon und Chlorzink wird dann eine merklich starke Fluorescenz hervorgerufen. Jaffé glaubt daher im ursprünglichen Urin ein Chromogen des Urobilins annehmen zu müssen und hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass dieses durch Aufnahme von Sauerstoff in das Urobilin mit seinen charakteristischen Eigenschaften übergeht.

Obgleich es Jaffé bis jetzt nicht gelungen ist, durch directe Versuche am lebenden Organismus den Uebergang von Bilirubin in Urobilin zu constatiren, so ist doch hervorzuheben, dass letzteres ein normaler Bestandtheil der Gallenpigmente ist. Wenn man das alkoholische Extract abgedampfter Galle in Wasser, dem eine geringe Menge verdünnter Säure (ClH, SO_3 oder PO_5) zugesetzt ist, löst, so erhält man ein Filtrat, das bald mehr, bald weniger intensiv gefärbt ist und dessen Farbe den verschiedenen Nuancen der Harnfarbe täuschend ähnlich ist. Dieses saure Filtrat zeigt mit grösster Deutlichkeit einen Absorptionsstreifen von der Lage des Streifens γ; es ändert seine Farbe bei Zusatz von Alkalien stets in ein helles Gelb, gleichzeitig verschwindet der Streifen γ und ein mit δ vollkommen übereinstimmender tritt dafür auf. Versetzt man ferner die schwach ammoniakalisch gemachte Lösung mit etwas Zinkchlorid, so erscheint augenblicklich ein schöner grüner Reflex, der durch geringe Mengen von Säure aufgehoben, durch Alkalien zurückgerufen wird. Durch Chloroform endlich kann man in der oben beim Harn angegebenen Weise aus dem erhaltenen Gallenextract ein Product gewinnen, welches in allen wesentlichen Punkten übereinstimmend mit dem Verhalten des aus dem Urin dargestellten Urobilins ist.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Atomgewichte von Kobalt und Nickel. Einen neuen Beitrag zu der immer noch nicht mit Sicherheit entschiedenen Frage, ob Nickel und Kobalt in ihren Atomgewichten übereinstimmen oder nicht*), hat W. J. Russel**) geliefert. Derselbe hatte früher bereits***) durch Reduction der Oxydule im Wasserstoffstrome die Zahl 29,37 für beide Metalle gefunden. Bei den Versuchen, die er neuerdings über diesen Gegenstand anstellte, benutzte er dieselben Metalle, welche zu jenen Versuchen gedient hatten und ermittelte die Wasserstoffmenge, welche ein bestimmtes Gewicht derselben beim Auflösen in Salzsäure entwickelte. Es ergab sich als Mittel aus vier Versuchen übereinstimmend für beide Metalle das Atomgewicht zu 29,38. Speciellere Angaben über die Ausführung der Methode und über die bei jeder einzelnen Bestimmung gefundenen Zahlen enthält unsere Quelle nicht.

Ueber die Atomgewichte von Gold, Platina, Iridium, Osmium, Rhodium und Palladium. Berzelius†) mittelte bei der Bestimmung des Atomgewichts des Goldes das Gewicht des im Kaliumgoldchlorid enthaltenen Goldes, nebst dem des Chlorkaliums aus, woraus sich ausser dem Atomgewicht des Goldes, auch das des Kaliums berechnen lässt. W. M. Watts††) hat die von Berzelius erhaltenen Zahlen nach dem von J. S. Stas†††) berichtigten Atomgewicht des Chlors (= 35,457) umgerechnet und für Gold 196,71, für Kalium 39,132 (39,137 nach Stas) gefunden. In ähnlicher Weise rechnete der Verf. die von Berzelius bei der Analyse der analogen Verbindungen von Platin, Iridium, Osmium, Rhodium und Palladium, sowie die von Claus für Iridium gefundenen Zahlen um. Da er hierbei jedoch für Kalium sehr abweichende Resul-

*) Vgl. diese Zeitschr. Bd. 2 pp. 470 u. 472, Bd. 6. pp. 18 u. 341.

**) Chem. News. Bd. 20. p. 20.

***) Journ. of. the Chem. soc. [II] Bd. 1. p. 51. Diese Zeitschr. Bd. 2. p. 470 u. 472

†) Lehrb. der Chemie 5te Aufl. Bd. 3 p. 1212.

††) Chem. News Bd. 19. p. 302.

†††) Vgl. diese Zeitschr. Bd. 7. p. 160.

tate erhielt, hält er es für richtiger nur von den für Chlorkalium gefundenen Zahlen unter Zugrundelegung des von Stas gefundenen Aequivalentes desselben (74,59) auszugehen, wie denn auch Berzelius selbst nur die relativen Gewichte der Metalle und des Chlorkaliums zu seinen Atomgewichtsbestimmungen benutzte, indem er bezüglich des Goldes und des Palladiums bemerkt, dass man den Chlorgehalt der betreffenden Salze nicht gut zur Berechnung der Atomgewichte benutzen könne, weil die Salze sich nicht trocknen lassen, ohne dass eine geringe Zersetzung eintritt. Der Verf. fand bei seinen Berechnungen:

		aus Cl. = 35,457		aus KCl. = 74,59.		
Kalium		Θ = 16	O = 8	Θ = 16	O = 8	
39,35,	Platin	= 197,75;	98,875	197,18;	98,59	Berzelius
39,39,	Iridium	= 197,54;	98,77	196,87;	98,435	«
39,87,	Iridium	= 198,56;	99,28	. . . .	. . . .	Claus.
39,93,	Iridium	= 196,62;	98,31	. . . .	. . . .	«
39,28,	Osmium	= 199,42;	99,71	199,03;	99,515	Berzelius
39,12,	Rhodium	= 104,21;	52,105	. . . .	. . . .	«
39,89,	Rhodium	= 104,76;	52,38	. . . .	. . . .	«
39,62,	Palladium	= 107,19;	53,595	106,57;	53,285	«

Ueber das Atomgewicht des Aluminiums. Isnard*) erhielt beim Auflösen von 9 Grm. Aluminium in Salzsäure nach dem Abdampfen und Glühen 17 Grm. Thonerde und schliesst daraus, dass 9 das Aequivalent der Thonerde repräsentire, wenn Wasserstoff = 1 gesetzt werde.

*) Compt. rend. Bd. 66 p. 508.

Anzeigen.

Nachträge zu den Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers.

Von

Dr. **Hugo Trommsdorff.**

Die von mir vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers*) haben im Laufe dieses Winters ihre erste grosse Prüfung zu bestehen gehabt.

Die städtischen Behörden genehmigten meinen Antrag auf Organisation der öffentlichen Gesundheitspflege, desgleichen meinen Vorschlag zu beginnen mit der Untersuchung des Untergrundes der Stadt, — der Grundlage und Voraussetzung aller Schritte, die behufs Besserung des Gesundheitszustandes jetzt und später geschehen könnten.

Hier darf ich nur reden von der chemischen Untersuchung des Brunnenwassers. Aus sämmtlichen Brunnen der Stadt — **650** — wurde innerhalb vier Tagen vom 18—22. October 1869 Wasser entnommen und darin die mineralischen Bestandtheile, die organischen Stoffe und ihre Zersetzungsproducte quantitativ nach den Methoden meiner Anleitung bestimmt. Es wurden untersucht

von Apotheker Biltz	36	Brunnen
« « Bucholz	125	«
von Dr. Hadelich	228	«
« mir selbst	249	«
in Summa	638	Brunnen.

Sämmtliche Methoden haben sich bewährt; die Nothwendigkeit einer Statistik, in dem Sinne, wie ich mich darüber ausgesprochen, ist ein weiteres Ergebniss dieser und der späteren wiederholten Untersuchungen; das wichtigste Resultat aber liegt in den analytischen Daten selbst; klar und deutlich spricht aus den Zahlen die Geschichte des Untergrundes, unantastbare Zeugen sind sie oberirdischer Versündigungen. Aber — nicht einer Zahlenreihe allein, wie es von einer Seite neuerdings geschehen,

*) Diese Zeitschrift 8. 330.

dürfen wir uns anvertrauen auf unserer Wanderung, nicht allein der Salpetersäure oder den Milligrammen des Permanganates dürfen wir folgen, auch Ammoniak und salpetrige Säure müssen berücksichtigt werden, wenn nicht, so gerathen wir auf Abwege.

Im Herbst hatte zur Zeit der Wasserentnahme das Wasser im Fluss und in den Brunnen nach vorhergegangener langer Trockenheit den niedrigsten Stand. Die Herbstregen fingen erst Ende October an. Vierzehn Tage später war der Wasserstand schon ein bedeutend höherer, jetzt wird bei hohem Grundwasserstand in Kurzem die zweite allgemeine Untersuchung stattfinden. Erst nach Beendigung derselben werde ich das gesammte Material, verarbeitet und erläutert, veröffentlichen, heute will ich nur einige praktische Erfahrungen mittheilen, einige Bemerkungen machen über die Anwendbarkeit und Ausführung der von mir vorgeschlagenen Methoden, welche mir theilweise nothwendig, theilweise wünschenswerth erscheinen, um durchaus gleichmässiges Arbeiten, und damit die so wichtige Sicherheit des vergleichbaren Werthes der Resultate der verschiedenen Analytiker herbeizuführen. Einige Bemerkungen könnten, weil selbstverständlich, überflüssig erscheinen, dass sie es nicht sind, zeigten mir mündliche oder schriftliche Anfragen. —

Uebung erfordern alle diese Methoden, die eine mehr, die andere weniger, aber die Mühe des Einübens macht sich auch belohnt; denn wer diese Methoden anwendet, dazu, wozu ich dieselben vorgeschlagen, hat entweder viele oder doch häufige Untersuchungen vorzunehmen. Es beginne aber Niemand mit denselben, bevor er nicht für jede einzelne Methode volle Sicherheit in der Ausführung erlangt, bevor er nicht auf seine Versuche gestützt zu der Ueberzeugung gekommen, dass er sich auf die Methode und sich selber verlassen kann. Vereinigen sich an einem Orte Mehrere zur Vornahme der Analysen, so muss dieselbe titrirte Lösung von Allen benutzt werden und vor Allem sind, wie wir es hier gethan haben, zur gegenseitigen Controle, mehrere Wasser von Allen zu untersuchen, bis wiederholte Bestimmungen Allen gleiche Resultate geben. Es stellt sich dabei heraus, welche Controle etwa nicht beobachtet wurde oder worin verschiedene Anschauungsweise die Differenz veranlasst hatte.

Bemerkungen zur Hydrotimetrie.

Der Hydrotimeter, wie ihn Deroche in Paris liefert, ist von Grad zu Grad bis 60 getheilt, was überflüssig, da ein Wasser von über 30^{0} durch Verdünnen auf eine Härte unter 30 gebracht werden muss; da-

gegen erschien eine Theilung jedes Grades sehr wünschenswerth, weil bei harten Wässern (in Erfurt zwischen 50 und 150^0), von denen nur 20 oder 10 CC. bis 40 mit destillirtem Wasser verdünnt, angewandt werden, das durch Multiplication erhaltene Resultat ungenau werden wird, wenn man nicht $^1/_{10}$ Grade ablesen kann. Aus diesem Grunde habe ich Hydrotimeter unter Beibehaltung der französischen Form nur bis 38^0, aber jeden Grad in halbe getheilt, anfertigen lassen. $^1/_8$—$^1/_{10}$^{0} lassen sich an denselben genau abschätzen. —

Die im Sommer bereitete Kaliseifenlösung wird zwar im Winter nicht gallertartig, scheidet auch nicht Sternchen aus, trübt sich aber doch etwas; durch Einstellen der verschlossenen Flasche in warmes Wasser und Umschütteln klärt sich die Flüssigkeit wieder. Bereitet man sich im Winter Lösung, so titrirt man vorläufig annähernd, lässt die Flasche einige Tage im Kalten stehen, filtrirt im Kalten und titrirt nun genau.

So hält sich die Flüssigkeit in jeder Jahreszeit unverändert.

Mit dieser Lösung kann ein geübter Arbeiter die Härte des Wassers bis auf $^1/_4$ Grad genau bestimmen. Ein Tropfen bringt ihm die Entscheidung. Aber diese Beurtheilung des Endpunktes der Reaction ist es vielleicht gewesen, die früher Manchen veranlasst hat — nach oberflächlicher Prüfung — das Bestimmen der Härte mit Seifenlösung wieder aufzugeben. Das Folgende wird, wie ich glaube, dazu dienen, dem sich mit Hydrotimetrie Beschäftigenden möglichst rasch über die Periode der Unsicherheit wegzuhelfen. —

Ich habe gefunden, dass die Erd- und Metallsalze ungleich rasch auf die Seifenlösung zersetzend einwirken und zwar um so schneller, je höher das Atomgewicht der Base ist, dass ferner bei letzteren nach Zusatz eines Ueberschusses von Seifenlösung ein viel stärkerer Schaum entsteht, und dass endlich am langsamsten die freie Kohlensäure wirkt.

Gehen wir zunächst zur Prüfung des Titers der Seifenlösung mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt über. Nach raschem Zugeben von Seifenlösung und sofortigem Umschütteln entsteht kein auch nur momentan bleibender Schaum, derselbe fängt erst an aufzutreten, wenn schon mehr als 20^0 Seifenlösung verbraucht worden sind, er sinkt von jetzt an nach tropfenweisem Zusatz, obgleich sehr voluminös, rasch zusammen und bleibt, ebenso rasch Entscheidung bringend, nach Zusatz des letzten Tropfens stehen.

Versuch I. Die Ermittelung der natürlichen Härte beansprucht die längste Zeit; auch hier verschwindet anfangs der Schaum sofort, hat man aber

ca. $^3/_4$—$^4/_5$ der erforderlichen Menge Lösung zugesetzt, so bleibt nach dem Umschütteln der Schaum scheinbar unverändert, und beginnt meist erst nach einer Minute wieder zusammenzusinken. Wartet man jetzt nach weiterem Zusatz einige Minuten und schüttelt dann, so verschwindet der Schaum wieder sehr rasch; am Ende des Versuches sinkt er nur langsam wieder, und nicht eher ist der Versuch als beendigt anzusehen, als bis der dichte, zarte Schaum «wenigstens 5 Minuten lang in völlig unveränderter Höhe auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich hält.» Diese Bemerkung ist von Einigen so aufgefasst worden, als dürfe nach dem Schütteln überhaupt kein Bläschen mehr verschwinden. Wer so verfährt, wird sicher — wenigstens bei Versuch 1 und 3 — auch leicht beim Richtigstellen der Seifenlösung, zu viel Härte finden.

Es entstehen oft, je nach dem mehr oder weniger kräftigen Schütteln, grosse, lockere Blasen auf dem dichten zarten Schaum, die aber natürlicherweise, auch wenn der nothwendige Ueberschuss von Seifenlösung vorhanden, im Verlaufe von einigen Minuten wieder platzen. Der dichte, zarte Schaum bleibt ruhig stehen und muss in den cylindrischen Schüttelfläschchen, welche ich liefere, wenigstens eine etwas mehr als $^1/_2$ Centimeter hohe Schicht einnehmen. Diese Angabe der Höhe soll nur eine ungefähre sein, und es soll darauf durchaus kein Nachdruck gelegt werden. Besonders bei Barytsalzlösungen entsteht nach Zusatz eines, wenn auch nur geringen Ueberschusses ein oft den ganzen leeren Raum des Fläschchens erfüllender Schaum. Dieses tritt aber selbst bei grösserem Ueberschuss an Seifenlösung nicht ein bei Versuch 2 und 4, bei der Magnesiabestimmung; der Schaum vermehrt sich nicht — und es kann daher hier die Höhenangabe schon eher als Maassstab gelten.

Die Magnesiabestimmung muss überhaupt besonders erörtert werden.

Selbst bei grösserem Magnesiagehalt des Wassers entsteht nach geringem Zusatz von Seifenlösung und Umschütteln schon Schaum, der oft erst nach einer Minute verschwindet. Weiterhin tritt dann ein Punkt ein, wo der Schaum sehr oft zu einer Kruste, einem Häutchen, zusammensinkt. Schüttelt man jetzt, so verschwindet das Häutchen oder die Kruste. Man ist dem Endpunkt nahe, welcher hierbei sicher überschritten werden wird, wenn man glaubt so lange Seifenlösung zusetzen zu müssen, bis nach Zusatz und Umschütteln sofort bleibender Schaum entsteht. Es tritt der Schaum erst nach mehrmaligem Schütteln ein, er ist anfangs lockerer als bei den anderen Versuchen, und bildet sich anfangs nur an den Wänden des Fläschchens; ein oder zwei Tropfen, und mehrmaliges Um-

schütteln bringen ihn nun auf die erforderliche Höhe und er wird dichter, zarter. —

Bei Versuch I ist bemerkt, dass ein Wasser nicht mehr als höchstens 30 Härtegrade haben darf, von einem härteren also nur 20 oder 10 CC. mit destillirtem Wasser bis 40 CC. verdünnt zu einem Versuche zu nehmen sind, selbstverständlich gilt dies für alle Versuche.

Bei Versuch 2 und 4 sind 50 CC. Wasser mit 2 CC. der $^1/_{60}$ enthaltenden Lösung von oxalsaurem Ammon zu versetzen. Hat nun z. B. ein Wasser 75° bleibender Härte, so wird fast stets ein Zusatz von 2 CC., wodurch 37° ausgefällt werden, ungenügend sein, man nimmt also 25 CC. des gekochten Wassers, vermischt mit 25 CC. destillirtem Wasser und setzt 2 CC. der Lösung von oxalsaurem Ammon zu. Man kann sich auch stärkere Lösung bereiten, keinenfalls aber dürfen mehr als 2 CC. Lösung zu 50 CC. Flüssigkeit gesetzt werden, um einmal wie das anderemal auf gleiche Weise zu verfahren.

Die Bemerkung auf S. 338 oben (S. 33 meiner Statistik) kann ich durchaus bestätigen; auch aus Magdeburg wurde mir mitgetheilt, dass bei dortigen sehr harten Brunnenwässern, welche 50—60° Magnesiasalze enthielten, der Niederschlag von kohlensaurem Kalk frei von Magnesia war. Desgleichen wurde mir von dort ein Fall mitgetheilt, wonach die hydrotimetrisch gefundene Schwefelsäure und das Chlor zur Befriedigung des Kalkes und der Magnesia nicht ausreichten. Das Wasser war ausserordentlich reich an Salpetersäure, es war also dieselbe in diesem Falle sicher theilweise an Kalk und Magnesia gebunden.

Auf der Tabelle Seite 340 (S. 35 meiner «Statistik») ist Folgendes zu verbessern:

Kohlensaure Magnesia	1° = 0,0086	Gramm.
Schwefelsaure Magnesia	1° = 0,0123	«
Chlormagnesium	1° = 0,0099	«

Bei der Untersuchung der hiesigen Brunnenwässer haben wir, um die Gleichmässigkeit im Arbeiten noch zu erhöhen, bestimmt

mit	40 CC.	Wasser	mit	Härte	bis	30°
«	20 «	«	«	«	«	60°
«	10 «	«	«	«	«	120°.

Mit zwei Hydrotimetern zugleich zu arbeiten ist sehr zu empfehlen, mit einem Versuch ist man nicht hinreichend beschäftigt.

Eine in $^1/_{10}$ CC. getheilte Bürette (und Umrechnung auf Grade 2,4 CC. = 22°) kann das Hydrotimeter im Laboratorium nicht ersetzen. Im

letzteren kann man $^1/_8$ Grad genau ablesen, mit einer Bürette ist diese nothwendige Genauigkeit nicht zu erreichen; dieselbe wird ferner beeinträchtigt durch Verdampfen von Alcohol aus dem Tröpfchen, welches an der Ausflussöffnung mit der Luft in Berührung bleibt. —

Bei Versuch 3 ist zur Vermeidung des Stossens ein zusammengerollter feiner Platindraht in das Kölbchen zu legen und auf dasselbe ein kleines Trichterchen zu setzen, welches man nach beendigtem Kochen mit Wasser abspritzt.

Was die wechselnde Zusammensetzung der Wässer betrifft, so will ich hier vorläufig bemerken, dass die Schwankungen bei Flusswasser so bedeutend sind, um tägliche Bestimmung des Gesammthärtegrades und Berechnung der Mittel nach Dove's Pentaden wünschenswerth erscheinen zu lassen; gleichzeitig wären die Suspensionen zu bestimmen und der Pegelstand zu notiren.

Seit October stieg und fiel unser Geraflusswasser mehrmals zwischen 10 und 40 Grad. Einmal waren die Mittel von vier aufeinander folgenden Pentaden um je 5 ^{0} von einander verschieden, d. h. es war das Mittel jeder Pentade um 5 ^{0} niedriger als das der vorhergehenden.

Vierzehn Tage nach der allgemeinen Wasserentnahme aus den hiesigen Brunnen war der Härtegrad vieler Brunnen bereits um 10—15 ^{0} gesunken. Im Laufe der nächsten Monate zeigten mehrere Brunnenwässer eine Abnahme von 25—30 ^{0}.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen.

Es ist neuerdings von G. Bizio*) beobachtet worden, dass Oxalsäure in sehr verdünnter Lösung durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt wird, Normallösung aber unverändert ihren Titer behält. Eine Lösung von 0,4 Grm. im Liter hatte nach vier Wochen im Sommer ihre saure Reaction verloren, im Winter hatte es längere Zeit gedauert. 0,5 Grm. im Liter «zeigte noch nach vier Monaten sehr saure Reaction.» Meine Versuche (diese Zeitschr. 8. 349) ergaben, dass die Lösung durch das Licht zersetzt wird. $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure hat sich, im Dunkeln aufbewahrt, während sechs Monaten unverändert gehalten.

Bizio hat auf das Licht keine Rücksicht genommen.

Die Nothwendigkeit zur Bereitung der Lösungen reines destillirtes Wasser zu verwenden, betone ich nochmals, ganz besonders ebenso, dass

---

*) Zeitschrift für Chemie 1870, S. 52.

das Natron auf Permanganat ohne Wirkung, also frei von organischen Stoffen sein muss.

Man erhält bei wiederholten Versuchen durchaus übereinstimmende Resultate, wenn man Staub sorgfältig vermeidet. Ich spüle nach beendigtem Versuch das Kochfläschchen einigemal mit einem guten, durchaus klaren Brunnenwasser aus, lasse es dann umgestülpt auf einer weithalsigen Flasche austropfen, bis wieder ein Versuch fertig ist; ist es äusserlich nass, so trockne ich es mit dem Handtuch ab, während ich die Oeffnung mit dem Daumen verschliesse, um das Hineinfallen von Fasern zu verhüten. Die 50 ersten Brunnen habe ich zweimal untersucht, und konnte dann, da die Resultate übereinstimmend waren, mich — aus Ueberzeugung — mit einem Versuch begnügen. Drei Kochfläschchen hatte ich im Gebrauch, wenn die eine Probe zu kochen begann, bereitete ich die zweite vor, das dritte Kochfläschchen tropfte ab. Auf diese Weise konnte ich täglich bei 7—8stündiger Arbeit 50—60 Bestimmungen machen, war in einer Woche mit meinen 250 Wässern fertig und hatte dieselben noch nebenbei qualitativ auf Ammoniak und salpetrige Säure geprüft. Vor jedem der beiden Gasbrenner lag ein Zettel mit den nöthigen kurzen Notizen, beispielsweise seien hier die Arbeitszettel vom Montag den 25. October 1869 Vormittags mitgetheilt:

Hausnummer.	CC.	Zeit.	Hausnummer.	CC.	Zeit.
938	10,2	8,5	943	9,8	8,11
948	10.4	8,22	955	9,7	8,27
958	9,5	8,40	948	9,9	8,44
955	9,9	8,56	965	9,8	9,2
966	10,2	9,15	969	10,0	9,22
970	10,8	9,39	972	10,2	9,43
973	9,9	9,56	978	10,4	10
979	9,9	10,15	980	10,4	10,19
982	9,8	10,32	983	10,3	10,37
984	11,1	10,49	993	11,4	10,59
995	19,9	11,9	996	10,4	11,19
1001	9,8	11,28	1003[b]	11,4	11,38
1002	10,6	11,48	1003[c]	9,8	12,6
1003[b]	10.1	12,5			

In den beiden mittleren Reihen sind die Anzahl CC. der angewandten Chamäleonlösung verzeichnet, bei normalen Brunnen ungefähr 10 CC., das genaue Ablesen fand einige Minuten später statt, wenn der Stand der Flüssigkeit in der Bürette sich nicht mehr veränderte. Die beiden Zahlenreihen rechts geben an, bis wann die Flüssigkeit kochen musste. Der Brunnen aus dem Hause Nro. 938 hatte demnach 7 Uhr 55 Minuten zu kochen begonnen. Bereits 1—2 Minuten nach beendigtem Kochen säuerte ich an und setzte das, dem angewandten Chamäleon gleiche Volum Oxalsäurelösung zu. Es geht in einer sehr heissen Flüssigkeit viel schneller die Reduction der braunen Flocken von Statten, welche, wenn viel Permanganat reducirt wurde, nach dem Ansäuern nicht sofort verschwinden.

Von trüben, oder gelbgefärbten Wässern nahm ich nur 25 oder 50 CC., abgemessen wie die 100 CC. in einem Fläschchen mit Marke im Halse für 100, 50 oder 25 CC.

Mit Pipetten darf das Wasser zu diesem Versuch niemals abgemessen werden, weil es leicht vorkommen kann, dass etwas Speichel sich dem Wasser beimischt.

G u t e Brunnenwässer brauchten pr. Liter nicht mehr als 3—4 Milligr. übermangansaures Kali. Einige Quellwässer nur 1,5—2,5.

Zur Bestimmung des Ammoniaks.

Das Ausfällen des Kalkes und der Magnesia (a. a. O. S. 357.) nehme ich jetzt in gewöhnlichen weissen enghalsigen Flaschen mit Glasstöpseln vor; nach 1—2stündigem Stehen filtrire ich das Wasser durch ein kleines Filter von dem dicken, s e h r rasch filtrirenden, holländischen Patentfiltrirpapier, aus welchem durch zwei oder dreimaliges Aufgiessen von ammoniakfreiem destillirtem Wasser die Ammonsalze entfernt sind. Den Niederschlag bringe ich nicht aufs Filter, weil das lockere Papier bisweilen noch eine geringe Spur Niederschlag durchlässt. Aus diesem Grunde lasse ich erst den Niederschlag sich absetzen.

0,01 Milligramm Ammoniak lässt sich noch genau bestimmen, ja es sind sogar Tausendmilliontel noch zu erkennen. Am schärfsten fallen die Bestimmungen aus, wenn die durch das Reagens hervorgebrachte Färbung gleich ist derjenigen, welche durch Zusatz von 0,1 CC. — 2 CC. der Salmiaklösung (1 CC. = 0,01 Milligr. NH_3) zu 100 CC. ammoniakfreiem destillirtem Wasser hervorgerufen wird. Ein mehr oder weniger von $^1/_{10}$ CC. der Salmiaklösung ist da zu erkennen. Bei einem Verbrauch von weniger als 0,5 CC. der Salmiaklösung machen sich sogar noch ge-

ringere Unterschiede dem Auge bemerkbar. Ist die Färbung intensiver, so wird verdünnt, oder es werden, wenn die qualitative Vorprobe starke Reaction ergab, statt 100 CC. nur 50, 20 etc. genommen und mit destillirtem Wasser bis 100 verdünnt.

Oft konnte ich nur 5 CC. anwenden.

Die Bemerkung a. a. O. S. 357 unten: «Die beiden Flüssigkeiten müssen endlich gleiche Temperatur haben,» soll heissen gleiche mittlere Zimmertemperatur. —

Beim Erhitzen von Harnstoff mit Kali- oder Natronlauge entwickelt sich bekanntlich Ammoniak. Ich setzte nun zu 125 CC. Wasser, welches im Liter 100 Milligr. Harnstoff enthielt, wie bei jeder Ammoniakbestimmung, 1 CC. der Soda und $^1/_2$ CC. der Natronlösung. Nach 6stündigem Stehen brachte das Reagens in 100 CC. des Filtrates genau dieselbe schwachgelbe Färbung hervor, welche in der nicht mit Natron versetzten Harnstofflösung entstand. Auch mehreremal umkrystallisirter Harnstoff giebt mit Nessler's Reagens noch gelbe Färbung von Spuren anhängenden Ammoniaksalzes. Nach 24stündigem Stehen war nach Zusatz des Reagens die Färbung in der mit Natron versetzten Harnstofflösung um ein geringes intensiver. —

Die quantitative Bestimmung selbst kleiner Mengen Ammoniak ist in gesundheitlicher Beziehung von Wichtigkeit. Manche Chemiker legen wenig Gewicht auf den Gehalt des Wassers an Ammoniak. Die bisher angewandten Methoden gestatteten nicht die Bestimmung geringer Mengen, und wo es bestimmt wurde, hat es sich vielleicht zum grösseren Theile erst bei der Destillation des Abdampfrückstandes mit fixen Alkalien gebildet. Es sei ja so leicht flüchtig und oxydirbar, als Salpetersäure fände man es wieder, und könnte es dann besser festhalten. Es wurde gesagt «grossen Werth wird Niemand, vom sanitarischen Standpunkte ausgehend, auf solche geringe Mengen oder gar nur Spuren von Ammoniak legen, obgleich sie geologisch-chemisches Interesse bieten, als Ueberreste eines der Zwischenglieder der Nitratbildung aus organischen Stoffen.»

Nun, Ammoniak ist das Product der Fäulniss und Salpetersäure das letzte Product des Verwesungsprocesses, und was die andere Ansicht betrifft, so kann sie erst dann begründet werden, wenn wir eine Methode haben, «solche geringe Mengen» auf leichte Weise quantitativ zu bestimmen, wenn wir also in der Lage sind fortlaufende Untersuchungen einer grossen Anzahl der verschiedensten Brunnenwässer ausführen zu können. Wie leicht das Ammoniak oxydirbar ist, davon hatte ich hinreichend Ge-

legenheit mich zu überzeugen. Wie schon erwähnt, wurde gleichzeitig mit der Bestimmung der organischen Substanzen die qualitative Prüfung auf Ammoniak und salpetrige Säure vorgenommen, die quantitative Bestimmung folgte unmittelbar darauf; durch eine Unterbrechung in der Arbeit blieben bei mir und auch bei einem meiner Herren Mitarbeiter die Brunnen Eines Bezirkes länger stehen, das Ammoniak hatte sich während dieser Zeit ganz oder theilweise zu salpetriger Säure oxydirt; in anderen ohne Ammoniak aber mit viel salpetriger Säure war keine Spur von letzterer mehr vorhanden. In 135 Brunnen war Ammoniak nachgewiesen und quantitativ bestimmt worden, der Gehalt schwankte von 0,01 Milligr. bis 4 Milligr. im Liter. 38 Brunnen enthielten unter 0,01 Milligr. Nach vierwöchentlichem Stehen — in Glasstöpselflaschen — war das Ammoniak in sämmtlichen 173 Wässern vollständig oxydirt.

Diese Thatsache beweist nun freilich die leichte Oxydirbarkeit des Ammoniaks, aber durchaus nicht die Werthlosigkeit der Bestimmung. Verfolgen wir die Sache weiter. Die Wasserentnahme hatte nach langer, langer Trockenheit stattgefunden, bei niedrigem Wasserstande. Salpetrigsaures Ammoniak des Regenwassers konnte nicht Ursache des so sehr verschiedenen Ammoniakgehaltes sein; es wird wohl auch nach längerem Regen nur ausnahmsweise und in ganz geringen Spuren unoxydirt im Niveau der Grundwasserschicht ankommen. Das Ammoniak konnte nur Product der Fäulniss organischer Stoffe sein; ob aber die Anwesenheit des Ammoniaks in dem Wasser eine zufällige, vorübergehende sei, das muss durch wiederholte Untersuchungen festgestellt werden. Die oft wiederholten Prüfungen von 20 Brunnen der verschiedensten Stadtbezirke, in welchen bei der ersten Untersuchung 0,03—0,4 Milligr. Ammoniak gefunden worden waren, ergaben stets wieder Ammoniakgehalt, bald mehr, bald etwas weniger, sehr häufig gleichviel oder eigentlich richtiger gesagt gleich wenig. Nicht ein einziges der bisher von mir wiederholt untersuchten ammoniakhaltigen Wässer zeigte sich bei der zweiten Prüfung frei von Ammoniak.

Die bevorstehende zweite Untersuchung wird gewiss weitere interessante Aufschlüsse ergeben, vielleicht noch mehr die von jetzt an alle 14 Tage stattfindende regelmässige Untersuchung von 30 Brunnen, bei welchen, beiläufig bemerkt, zugleich der Grundwasserstand beobachtet wird. Der öffentliche Brunnen in der Neustadt enthielt beispielsweise am 22. Oct. 1869 0,04 Milligr. NH_3 im Liter, am 19. Nov. 0,13, am 22. Dez. 0,15, am 8. Jan. 1870 0,13, am 24. Februar 0,14.

dgl. Brühlervorstadt,	Oct. 0,03,	am	6. Dez. 0,04,	4. Jan. 0,04.
« Mainzerhofplatz	« 0,09	«	6. Dez. 0,11	
« Johann-Vorstadt	« 0,05	«	14. Jan. 0,08	
Privatbrunnen. In Nr. 1952	« 0,08	«	22. Dez. 0,06	
« « « 2029	« 0,04	«	25. Jan. 0,05	
« « « 2030	« 0,01	«	25. Jan. 0,01	

Ich habe für diese vorläufige Mittheilung Brunnen ausgewählt, deren Ammoniakgehalt doch gewiss nur als ein sehr geringer bezeichnet werden kann.

Wie wichtig es ist, ein Wasser nicht längere Zeit stehen zu lassen, geht aus dem Folgenden hervor.

Differenzen zwischen den Angaben nach der qualitativen Vorprobe am 22. October und dem Ergebniss der Analyse am 12. Nov. 1869

X. Bezirk.	Ammoniak		Salpetrige Säure	
	22. October.	zur Zeit der Analyse.	22. October.	zur Zeit der Analyse.
Nr. 2052	viel	1,2 Milligr.	sehr viel . .	0,05
« 2060	vorhanden . .	0 «	wenig	3,5
« 2066	vorhanden . .	0,07 «	frei	0,6
« 2099[a]	vorhanden . .	0 «	frei	0,1
« 2125	stark	0 «	stark	0,75
« 2148	schwach . . .	0 «	schwach . . .	0,2
« 2150	stark	0 «	stark	4,0
« 2163	vorhanden . .	0 «	stark	0,76
« 2175	vorhanden . .	0 «	schwach . . .	0,45
« 2183	vorhanden . .	0 «	schwach . . .	1,0
« 2188	vorhanden . .	0 «	schwach . . .	0,5

2185 war zur Zeit der Analyse frei von Ammoniak, enthielt dagegen 10,0 Milligr. salpetriger Säure. Demselben Brunnen entnahm ich vor 14 Tagen Wasser; es war farblos, klar, von salpetriger Säure so frei, dass nach 6stündigem Stehen keine Spur einer bläulichen Färbung zu bemerken war, dagegen enthielt es sehr viel — 1,8 Milligr. — NH_3. Heute enthält es 3 Milligr. salpetriger Säure und noch 0,4 Milligr. NH_3.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Resultate der Ammoniakbestimmungen durchaus harmonirten mit den anderen analytischen Daten

und mit dem Gesammturtheil über das Wasser. In Bezirken mit schlechtem Untergrunde Ammoniak, in anderen vollständige Abwesenheit desselben.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure.

Zu den Beispielen auf Seite 363 a. a. O. ist Folgendes zu bemerken:

Gleichzeitig muss in die beiden Cylinder (der eine 50 CC. des zu untersuchenden Wassers, der andere salpetrigsäurefreies Wasser mit der verdünnten salpetrigsauren Kalilösung enthaltend) je 1 CC. der verdünnten Schwefelsäure gegeben werden, dann sind beide sofort gleichzeitig umzuschütteln, darauf folgt wieder gleichzeitig Zusatz von je 1 CC. der Jodzinkstärkelösung und wieder sofortiges gleichzeitiges Umschütteln.

Die Lösung von salpetrigsaurem Kali, welche in 1 CC. 0,1 Milligr. salpetriger Säure enthält, hat sich mit frisch ausgekochtem Wasser bereitet bis jetzt zwei Monate unverändert gehalten.

Ob die bei Bestimmung der organischen Substanzen anzubringende Correctur nicht nur theoretisch, sondern auch practisch richtig, habe ich auf die Weise geprüft, dass ich zu einem Brunnenwasser, dessen Verbrauch an Permanganat vorher ermittelt war, so viel salpetrigsaure Kalilösung zusetzte, dass das Wasser 1, 2, 3, 4, 5 bis 10 Milligr. salpetriger Säure enthielt, und dass ich dann 10 Bestimmungen der organischen Substanzen ausführte. Der Mehrverbrauch an Chamäleonlösung war dem berechneten gleich.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure wurde hauptsächlich ausgeführt, um die Correctur anbringen zu können, indessen hat sich gezeigt, dass auch an und für sich die Bestimmung zur Beurtheilung eines Wassers nicht ohne Werth ist. Wir fanden sie nur da, wo auch die übrigen Daten auf noch stattfindende oder vorhergegangene Verunreinigung des Wassers hindeuteten.

Dass bei der bevorstehenden zweiten allgemeinen Untersuchung der hiesigen Brunnen die quantitative Bestimmung des Ammoniaks und der salpetrigen Säure unmittelbar nach der Bestimmung der organischen Substanzen ausgeführt werden wird und muss, bedarf nach dem Vorhergehenden kaum der Erwähnung.

Zur Bestimmung der Salpetersäure.

Professor Reichardt in Jena sagt in dieser Zeitschrift 8. 121:

«Die Differenzen bei der Prüfung nach Marx waren so bedeutend, dass ich dieselbe bald aufgab»; weiter: «Gegen die Titrirung mit Indigolösung nach Marx ist noch einzuwenden, dass bei kleinen Mengen NO_5

50 CC. Wasser zu wenig sein würden, bei Uebertragung auf 1 Mill. Theil wenigstens sehr erhebliche Unrichtigkeiten entstehen dürften». Vorher stellt er folgende analytische Resultate zusammen:

«Name des Brunnens	NO_5 nach			NO_5
	Siebert.	Schlösing.	Marx.	Reich fand
Rossplatz	0,1431	0,1468	0,254	0,347
Dorotheenstrasse .	0,1488	—	0,1818	0,070» —.

Zunächst habe ich zu bemerken, dass meine «Statistik», deren zweiter analytisch-methodischer Theil in dieser Zeitschrift Aufnahme gefunden hat, Reichardt noch nicht bekannt war; seine «Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers» erschienen gleichzeitig mit meinem Werkchen. Reichardt ist mit mir von der Wichtigkeit der Untersuchung des Trinkwassers überzeugt. Aber meine Ansicht, welche ich in meinem Werkchen ausführlich besprochen und begründet habe, welche durch jede analytische Versuchsreihe bestätigt wird, meine Ansicht, welche ich mit gar nicht genug Bestimmtheit aussprechen kann, ist, dass wir aus der bisherigen Zerfahrenheit nur herauskommen, dass wir auf diesem Felde nur dann vorschreiten werden dem Ziele zu, wenn wir eine Statistik des Wassers schaffen. Eine Statistik des Wassers schaffen wollen heisst aber von folgenden Cardinalpunkten überzeugt sein:

1) Untersuchung sämmtlicher Brunnen einer Stadt, Untersuchung sämmtlicher Flüsse und Quellen eines Flussgebietes, Wasserentnahme innerhalb eines möglichst kurzen Zeitraumes.

2) Wiederholte allgemeine Untersuchung; und fortlaufende einer Auswahl von Wässern.

An den Analytiker stellen diese Bedingungen die Forderung: schnelle, nöthigenfalls an Ort und Stelle ausführbare, und daher sicher vergleichbare Resultate liefernde Methoden anzuwenden. Aus dieser letzten Forderung erhellt die Nothwendigkeit nur eine Methode anzuwenden, dieselbe nach den verschiedensten Richtungen zu prüfen, sie von Fehlerquellen zu befreien, alle zu beobachtenden Cautelen auf das Genaueste zu beschreiben. Die Wichtigkeit dieser Forderung wurde mir recht klar aus so mancher mündlichen und schriftlichen Anfrage; meiner Meinung nach hatte ich schon Alles recht ausführlich beschrieben, es war doch Manchen nicht ausführlich genug. Zur Erreichung des Zieles sind wir auch auf weniger geübte Arbeiter angewiesen, die aber eben so gut sich einarbeiten, auf deren Resultate wir uns wohl verlassen können, wenn die «Anleitung» keine Zweifel

lässt. Nur eine centralisirte Statistik kann uns brauchbare Erfahrungen an die Hand geben, nutzbares Material liefern. Aus Reichardt's Schriftchen sind diese Ziele nicht herauszulesen, auf gleichzeitige wiederholte Untersuchung aller Brunnen, nach einer Methode weist er nicht hin. Eine specielle Anleitung für einzelne Methoden gibt er nicht, er ist also wohl der Meinung, dass die Resultate vergleichbar sein werden, wenn der eine so, der andere so bestimmt. Wie nöthig selbst für eine hydrotimetrische Methode speciellste Anleitung ist, dafür habe ich hinreichend Beweise.

Das destillirte Wasser mit seinen organischen Substanzen, Ammoniak etc. ist nicht Gegenstand seiner Untersuchung gewesen, wenigstens fehlt die Besprechung. Zur Bestimmung der Salpetersäure empfiehlt er die Methoden von Siebert und Schlösing. Daraus glaube ich nur schliessen zu können, dass Reichardt mein Ziel nicht vor Augen hatte. Jede Bestimmungsmethode der Salpetersäure und wäre sie selbst in einer Stunde auszuführen, muss zurückstehen vor derjenigen, welche nur wenige Minuten beansprucht. Nur eine solche kann unserem Zwecke dienen. Ohne eine rasche Methode zur Bestimmung der Salpetersäure vorschlagen oder zu näherer Prüfung empfehlen zu können, wollte ich meinen bereits im Februar 1868 gehaltenen Vortrag über «die Statistik des Wassers etc.» nicht veröffentlichen; ich fühlte, dass der Schlussstein, das Wichtigste fehlen würde. Ich machte damals Versuche die Salpetersäure in kleinen Mengen, vielleicht 10 CC., zu reduciren und das gebildete Ammoniak colorimetrisch zu bestimmen. Sofort nach der Veröffentlichung der Methode von Marx gab ich diese Versuche auf und richtete meine Aufmerksamkeit ausschliesslich dieser Methode zu.

Reichardt ergaben sich so bedeutende Differenzen, dass er sie aufgab. Meine Kritik der Methode kannte er noch nicht. Auch mir war es anfangs ähnlich ergangen (A. a. O. S. 366), nicht alle (S. 367) dunkeln Punkte waren aufgehellt; ich zögerte aber nicht die Methode zu empfehlen, die Reaction verläuft glatt, also war die Methode im Princip nicht zu verwerfen; dass störende Einflüsse sich geltend machen, dass abweichende Resultate erhalten werden konnten, darauf hatte ich aufmerksam gemacht, also kam es nur darauf an die Methode einer möglichst vielseitigen Prüfung zu unterwerfen. Ich selbst rechnete hauptsächlich auf die Untersuchung unserer Brunnenwässer, erstens weil ich dabei Gelegenheit haben würde mich zu überzeugen, welche Resultate die anderen Herren erhielten und weil wohl anzunehmen war, dass die vielen hundert

Wässer von der verschiedensten Beschaffenheit sein würden. Obgleich ich selbst 250 Brunnen übernommen, ersuchte ich doch zwei meiner Herren Mitarbeiter sich nicht nur in meinem Laboratorium einzuüben, sondern auch die Salpetersäure-Bestimmungen daselbst vorzunehmen, damit kein «interessanter Fall» mir entgehen konnte.

Im Folgenden sind meine Erfahrungen resp. Verbesserungen zusammengestellt; die Methode ist kein Nothbehelf, die Resultate sind genau, in einer Stunde sind sechs bis acht Analysen vollendet.

Schnelligkeit im Arbeiten ist die wesentlichste Bedingung, daher rührt es, wenn abweichende Resultate erhalten werden. Die Temperatur muss wohl stets über 100⁰ sich erhalten, aber auch ohne Gasflamme bleibt die Temperatur auf dieser Höhe, wenn man rasch arbeitet. Man muss so rasch arbeiten, dass man die Gasflamme gar nicht nöthig hat. Da man nun aber bei einem Wasser, dessen Gehalt man noch nicht kennt, nicht so rasch vorgehen kann, so muss man den Versuch wiederholen und wird dann sehr häufig das zweitemal mehr verbrauchen. Ich verfahre folgendermaassen:

Zu 25 CC. Wasser setze ich 50 CC. reine concentrirte Schwefelsäure (abgemessen in einem grossen Reagircylinder mit Marke, um rascher Abmessen und Ausgiessen zu können) unter Umschwenken des Kochkölbchens so rasch, dass nach ca. einer halben Minute die Mischung vollendet ist. Beim zweiten Versuche lasse ich nun sofort in einem Strahl, ohne mich mit Umschwenken des Fläschchens aufzuhalten, die ganze Menge Indigolösung zu, welche beim ersten Versuche gebraucht wurde, schwenke so lange um, bis die Flüssigkeit gelb geworden, ich brauche jetzt, je nachdem ich beim ersten Versuch gearbeitet habe, noch bis 1 CC., ja manchmal darüber. Der dritte Versuch stimmt mit dem zweiten überein.

Zur Titerstellung benutze ich stets eine Lösung von Salpeter, welche so verdünnt ist, dass 10 CC. 1 Milligr. Salpetersäure enthalten. Eine 10 mal concentrirtere Lösung ist nicht mit solcher Genauigkeit abzumessen. 10 CC. dieser Lösung mit 15 CC. Wasser verdünnt benutze ich zur Titerstellung. Es ist sehr zu empfehlen, sich auch andere Verhältnisse zu mischen, also z. B. 5 CC. der Lösung mit 20 CC. Wasser, 17 CC. mit 8 CC. Wasser u. s. w. in möglichst vielen Abänderungen, um sich auf die so sehr verschiedenen, den Endpunkt der Reaction bezeichnenden Farbentöne einzuüben. Es ist dies eine zweite wesentliche Bedingung; ich habe darauf schon (a. O. S. 366) aufmerksam gemacht. 50 CC. Wasser zu nehmen halte ich nur in den Fällen für wünschenswerth, wo der Gehalt an Salpeter-

säure sehr gering, wo er nur 10 Milligr. pr. Liter beträgt. Mehr als 2 bis höchstens 2,5 Milligr. Salpetersäure in 25 CC. Wasser sind nicht mit Schärfe zu bestimmen. Man nimmt dann nur 20, 15, 10, 5 mit destillirtem Wasser bis 25 CC. verdünnt.

Bei sehr bedeutendem Gehalt an Salpetersäure ziehe ich vor z. B. 20 oder 25 CC. im 100 CC. Fläschchen bis zur Marke zu verdünnen, und dann zu jedem der drei Versuche 25 CC. herauszupipettiren, ich bin dann sicherer, zu jedem Versuch genau dieselbe Menge Wasser anzuwenden.

Von der auf S. 367 beschriebenen abnormen Abweichung glaubte ich wieder ein Beispiel zu haben, als ein Wasser, welches sehr stark verunreinigt war, kaum 0,2 CC. Indigolösung entfärbte, nach der Behandlung mit Chamäleonlösung entfärbte es nur wenig mehr, kaum 0,4 CC. Indigolösung. Das Wasser enthielt 1,6 Milligr. salpetrige Säure, 0,5 Milligr. NH_3 und hatte 76! Milligr. Permanganat verbraucht. Es war hier jedenfalls einer der Fälle, wo die Salpetersäure wieder reducirt worden, durch die direct in das Wasser gelangte Cloakenflüssigkeit.

Derselbe Fall wiederholte sich noch ein Dutzendmal, die organischen Stoffe hatten so gut als keinen Einfluss auf die Reaction. Nach dem Oxydiren mit Chamäleon wurden 3—7 Milligr. Salpetersäure gefunden, ungefähr entsprechend der in den Wässern stets reichlich vorhandenen salpetrigen Säure (bis 5 Milligr. im Liter). Der einzige Unterschied bestand darin, dass in dem ursprünglichen Wasser die geringe Menge Indigolösung, welche zugesetzt war, erst nach einigen Minuten entfärbt wurde. Auch bei einigen anderen Wässern, welche normale Mengen organische Stoffe (3—4 Milligr. Permanganat), aber neben viel Salpetersäure (70—200 Milligr.) sehr reichlich salpetrige Säure (d. h. 1—3 Milligr.) enthielten, trat der Endpunkt der Reaction deutlich ein, aber nach einigen Minuten nahm die Flüssigkeit einen etwas anderen Farbenton an, sie veränderte sich noch etwas, sie bekam ein fahleres Aussehen, es bedurfte noch einiger Zehntel CC. Indigolösung.

Wir haben hier von 0—380 Milligr. Salpetersäure im Liter Wasser gefunden, in manchen Bezirken mit noch gutem Untergrunde nur 0—10, in anderen wieder kaum unter 100. Schritt für Schritt lässt sich die Verunreinigung durch die Senkgruben etc. nachweisen.

Die höchst interessanten Resultate werden später veröffentlicht werden, nach der zweiten allgemeinen Untersuchung. Wie nothwendig wiederholte Untersuchung ist, dafür vorläufig nur ein Beispiel:

In Nr. 2320 war ein amerikanischer Röhrenbrunnen angelegt worden, 14 Tage darauf, am 21. Dec., erhielt ich von dem Wasser, welches weder NH_3, noch salpetrige Säure, aber 337 Milligr. Salpetersäure enthielt. Am 7. März erhielt ich wieder eine Probe des Wassers, es enthielt jetzt 145 Milligr., das am 21. Dec. geschöpfte, welches ich noch aufbewahre, enthält heute 337 Milligr. —

Nachschrift.

Aus dem vor einigen Tagen mir zu Händen gekommenen ersten Heft des 9. Jahrg. dieser Zeitschrift habe ich zu meiner Freude ersehen, dass die Marx'sche Methode auch von anderer Seite einer ausführlichen Prüfung unterworfen worden ist.

Die Vorversuche habe ja auch ich als nothwendig erkannt, Marx operirt etwas anders als ich, einige Versuche überzeugten mich von der Gleichheit der Resultate und so mag es denn ein Jeder machen, wie es ihm am besten erscheint.

Mit den übrigen Bemerkungen resp. «Verbesserungen» von Prof. Goppelsroeder kann ich mich aber durchaus nicht einverstanden erklären und zwar von Seite 7 an, wo es heisst: «Erstens enthält alles destillirte Wasser salpetersaures Ammoniak, oft auch salpetrigsaures, zweitens enthalten die natürlichen Wasser sehr oft neben den Nitraten nicht nur Spuren, sondern auch erhebliche Mengen von Nitriten. Die salpetrige Säure des zu untersuchenden Wassers wirkt auf die mit Schwefelsäure vermischte Indigolösung ebenfalls oxydirend ein etc.» bis Seite 9, wo Versuche angeführt werden, aus denen hervorgeht, dass «ein Liter Wasser sonach enthält 0,0151 Gramme Salpetersäure (NO_5).»

In einem Liter Wasser 15 Milligr. Salpetersäure an Ammoniak gebunden!

Daraus ersehe ich zunächst, dass Professor Goppelsroeder bei Einsendung seiner Arbeit, weder von meinem Werkchen, noch von dem im Doppelschlussheft des Jahrgangs 1869 dieser Zeitschrift aufgenommenen methodisch-analytischen Theil desselben Kenntniss haben konnte; weiter aber wird ein Jeder mit mir erkennen, wie wichtig es war, dass ich, vor Beginn der Prüfung der Methoden zur Bestimmung der organischen Substanzen und ihrer Zersetzungsproducte, mich mit der Prüfung resp. Herstellung eines reinen destillirten Wassers beschäftigte. Darauf hinweisend brauche ich kaum zu bemerken, dass ich zur Herstellung aller zur Wasseranalyse nöthigen titrirten Lösungen ein durchaus reines destillirtes

Wasser benutzt habe und stets benutze. Unzweifelhaft hat der Gehalt an Ammoniak, wenn vorhanden, weit weniger als $^1/_{100}$ Milliontel betragen und salpetrige Säure konnte nicht mehr als $^1/_{100}$ Milliontel darin gewesen sein. — Aber selbst gewöhnliches destillirtes Wasser mit 0,02—0,2 Milligr. NH_3 im Liter, an salpetrige Säure oder Salpetersäure gebunden, kann zu den Lösungen für die Marx'sche Salpetersäure-Bestimmungsmethode ohne das geringste Bedenken verwandt werden.

In meiner Arbeit (S. 355 1869 dieser Zeitschrift) ist ein destillirtes Wasser mit 0,4 Milligr. NH_3 Gehalt angegeben. Ich habe später erfahren, dass dieses Wasser aus Regenwasser destillirt worden war. Selbst dieses Wasser, wenn NH_3 ganz an Salpetersäure gebunden gewesen wäre, hätte noch allenfalls zur Herstellung dieser Lösungen dienen können, da Ein Milliontel wohl als die Gränze der Bestimmbarkeit angenommen werden darf. —

Ich habe demnach sofort verschiedene ammoniakhaltige und ammoniakfreie destillirte Wässer geprüft. Mit Indigolösung konnte kein Unterschied nachgewiesen werden. Bei 50 CC. Wasser, 100 CC. Schwefelsäure, 2 Tropfen (weniger als $^1/_{10}$ CC.) Indigolösung (1 CC. = 0,208 Milligr. NO_5) war in dem Kochfläschchen, besonders wenn man ein Fläschchen mit Schwefelsäure daneben setzte, noch deutlich blaue Färbung zu sehen. Selbst wenn ich nur Einen Tropfen nahm, zeigte sich ein bläulicher Schein, beim Einfüllen der Flüssigkeit in einen hohen Reagircylinder, durchaus verschieden von der grauen Färbung, welche in einem NO_5 haltigen Wasser durch Einen Tropfen Indigolösung nach Zusatz von Schwefelsäure entsteht. In keinem Flusswasser habe ich bisher mehr als höchstens 3—4 Milligr. per Liter gefunden. Goppelsroeder fand im Rheinwasser 13 — 16 Milligr. im Liter. Grundwasser einer Kiesschicht, eine Stunde von der Stadt entfernt, war mit 2 Tropfen Indigolösung schon zufrieden, desgleichen Wasser der neuen städtischen Wasserleitung in Halle a/S., welches mir kürzlich (7. März) zugesandt wurde.

Was nun die salpetrige Säure betrifft, d. h. die Wirkung grösserer Mengen derselben auf Indigsolution, so beruht meine kurze Angabe auf einem Versuch mit einer Lösung von salpetrigsaurem Silber. Die salpetrigsaure Kalilösung enthält immer nicht unbedeutende Salpetersäure, eine Lösung von salpetrigsaurem Silber, dargestellt aus frisch und mit aller Sorgfalt, bereitetem Salz, konnte wohl als eine reine salpetrigsaure Lösung angesehen werden.

Dieselbe Lösung, welche ich damals, vor nun 13 Monaten, bereitet,

stand noch wohlverschlossen im dunkeln Schranke. Sie wurde jetzt hervorgeholt und folgende Versuche damit angestellt.

Jodzinkstärkelösung bläute die angesäuerte Lösung sofort. Ich bestimmte zunächst ihren Gehalt mit Chamäleonlösung (nach meiner Angabe S. 360 1869 dieser Zeitschrift). 20 CC. der Lösung zu 10 CC. angesäuerter Chamäleonlösung, nach 5 Minuten 2 CC. $^1/_{100}$ normal Oxalsäure, Erwärmen auf 60^0, Chamäleon bis zur beginnenden, bleibenden Röthung 0,5 CC. Danach enthielten 10 CC. der Lösung 0,807 Milligr. salpetrige Säure, also zu Salpetersäure oxydirt 1,14 Milligr.

Ich versetzte nun 10 CC. der Silberlösung mit 4,4 CC. Chamäleonlösung, säuerte an, fügte nach 5 Minuten 15 CC. destillirtes Wasser hinzu, dann 50 CC. Schwefelsäure, die noch schwach rosa gefärbte Lösung entfärbte sich dabei vollständig. Ich gab nun Indigolösung zu, sofort trat gelbe Färbung ein, e i n e h a l b e M i n u t e nach Zusatz der ersten CC. Indigolösung war die grüne Farbe da, auch nach einer Minute hatte sie sich nicht weiter verändert, der Versuch war beendigt, die grüne Färbung blieb auch nach längerem Stehen unverändert. Mehrere Versuche, alle beendigt eine halbe bis $^3/_4$ Minute nach vollendeter Zumischung der Schwefelsäure, ergaben gleiche Resultate, es waren 5,75 CC. verbraucht (1 CC. Indigolösung = 0,208 Milligr. NO_5) = 1,19 Milligr. Salpetersäure. Die Lösung des salpetrigsauren Silbers hatte sich also sehr gut gehalten, sie konnte nur sehr wenig Salpetersäure enthalten.

Ich habe absichtlich Werth auf die Zeitdauer des Versuchs gelegt. In einer Minute ist bei diesen Versuchen selbst der erste Vorversuch fast ausnahmslos entschieden. Ich ging nun zu den eigentlichen Versuchen über.

Ich nahm stets 10 CC. der Lösung von salpetrigsaurem Silber, 15 CC. Wasser und 50 CC. Schwefelsäure.

1. Versuch.

Sofort nach geschehener Mischung mit Schwefelsäure Zusatz von 0,2 CC. Indigolösung; die Flüssigkeit blieb scheinbar unverändert, erst nach 1 Minute wurde sie blasser, aber immer r e i n b l a u, nach 2 Minuten war sie vollständig farblos geworden, weiterer Zusatz von 0,1 CC., Entfärbung nach 1 Minute, nochmals 0,1 CC., wieder erst nach 1 Minute war die Flüssigkeit farblos geworden. Jetzt nach 4 Minuten war die Temperatur auf 100^0 herabgesunken. 2. Derselbe Versuch wiederholt gab dasselbe Resultat. Mit diesen Versuchen hatte ich mich im vergangenen Jahre begnügt, nach Zusatz von 0,3 CC. war die Flüssigkeit nach 2 Minuten noch deutlich blau gewesen. Jetzt musste ich die Sache weiter verfolgen.

3. Versuch; wie oben:

Auf einmal 0,5 CC., nach 2 Minuten erst Verschwinden der blauen Farbe, jetzt weiterer Zusatz von 0,2 CC., nach 4 Minuten noch rein bläulicher Schein. Das Thermometer fing wieder an unter 100° zu fallen.

4. Versuch.

Auf einmal 1 CC., nach 1 Minute war die Flüssigkeit farblos, weitere 0,7 CC. waren nach 3 Minuten entfärbt, die Färbung blieb bis zum völligen Verschwinden rein blau.

5. Versuch.

Auf einmal 2,5 CC.

Nach 4 Minuten war die Flüssigkeit noch sehr deutlich blau, mit Beimischung von grau.

Dasselbe Resultat wurde bei Wiederholung des Versuches erhalten.

Wir haben hier in sehr wenigen Fällen 4,5, nur einmal 10 Milligr. salpetrige Säure im Liter Wasser gefunden.

Da ist vorherige Oxydation mit Chamäleon wohl angebracht, weil die Bestimmung des Endpunktes der Reaction dadurch sicherer gemacht wird. Die Farbenänderung, das fahl werden wird vermieden.

Ich habe ja auch bisher in diesen Fällen so operirt (S. oben.)

2 Milligr. NO_3 im Liter Brunnenwasser ist schon ein recht bedeutender Gehalt, dabei ist eine Oxydation schon nicht mehr durchaus nothwendig. Benutzt man 25 CC. Wasser zu einem Versuche, so sind darin 0,05 Milligr. enthalten; bei den Versuchen mit der Lösung von salpetrigsaurem Silber waren jedesmal 0,8 Milligr. vorhanden.

Das oben beim «Ammoniak» besprochene Brunnenwasser aus No. 2185 enthielt gestern bereits 6 Milligr. salpetriger Säure (colorimetrisch bestimmt). 25 CC. desselben mit 0,85 CC. Chamäleonlösung versetzt, angesäuert, nach 5 Minuten mit 50 CC. Schwefelsäure gemischt (wobei die geringe Spur von noch vorhandener Rosafärbung verschwand) brauchten 7,5 CC. Indigo (mehrere Versuche). Nicht mit Chamäleonlösung behandelt 7,3 CC.

Die Indigolösung bereite ich mir jetzt aus reinem Indigotin oder aus dem im Handel unter dem Namen Indigotin (letzteres hat ca. doppelten Preis des Indigos) vorkommenden Präparat; die Farbe der Lösung ist ein viel reineres Blau, auch hält sich die Lösung besser, als eine aus dem käuflichen Indigo hergestellte. —

Ueber Schwankungen im Gehalte der Trinkwasser an Salpetersäure und über deren Menge in den atmosphärischen Niederschlägen.

Von

Prof. Dr. **Friedrich Goppelsroeder.**

I. Im ersten Hefte d. J. p. 1 habe ich über eine verbesserte Methode der Bestimmung der Salpetersäure und über die Menge der letzteren in den Trinkwassern Basel's berichtet. In welchem Maasse nun zu verschiedenen Zeiten der Gehalt an Salpetersäure schwankt, mögen folgende Resultate einer weiteren Untersuchung zeigen, bei welcher ich auf's neue die Zweckmässigkeit der von mir empfohlenen Bestimmungsmethode erkannte.

Name des Wassers.	Gehalt eines Liters an Salpetersäure (NO^5) in Grammen.		
	September 1869	Februar 1870	
Oeffentl. Brunnen Barfüsserplatz	0,028 Gr.	0,018 Gr.	Quellwasser von auswärts.
Oeffentl. Brunnen Binningerstrasse	0,0516 „	0,046 „	desgl.
Lochbrunnen St. Alban-Rheinquai	0,057 „	0,040 „	Grundwasser unter städt. Terrain.
Goldquelle Steinenvorstadt	0,058 „	0,043 „	desgl.
Oeffentl. Brunnen Münsterplatz	0,069 „	0,068 „	desgl.
Oeffentl. Sod Steinenthorstrasse	0,079 „	0,078 „	desgl.
Oeffentl. Sod Theaterstrasse	0,111 „	0,151 „	desgl.
Oeffentl. Brunnen Marktplatz	0,1155 „	0,107 „	desgl.
Lochbrunnen Sattelgasse	0,122 „	0,117 „	desgl.
Lochbrunnen b. Stadthause	0,125 „	0,119 „	desgl.
Lochbrunnen am Gerberberge	0,129 „	0,086 „	desgl.

Wie der Gehalt an anderen mineralischen und organischen Stoffen, steht auch der an Salpetersäure im Zusammenhange mit dem Stande des Grundwassers; freilich wird er auch durch andere Umstände beeinflusst.

II. Ueber den Gehalt des atmosphärischen Wassers an Salpetersäure habe ich erst in 7 Fällen Bestimmungen gemacht und dabei die folgenden Resultate erhalten:

1) Schneefall vom 8. Februar	Gehalt eines Liters Schneewasser an NO^5	= 0,002 Grm.
2) do. „ 11./12. „	„ „ „ „ „	= 0,0017 „
3) do. „ 12. „	„ „ „ „ „	= 0,002 „
4) do. an den Tagen vor und bis zum 21. Februar	„ „ „ „ „	= 0,002 „
5) do. vom 21. Februar	„ „ „ „ „	= 0,007 „
6) do. „ 21./22. „	„ „ „ „ „	= 0,002 „
7) Regen vom 4./5. März	Gehalt eines Liters an NO^5	= 0,0016 „

Alle 7 Proben reagirten stark nach Schönbein's Methode auf Salpetersäure (Ammoniaknitrat), die Proben 4) und 7) spurenweise auf Nitrit, die übrigen gar nicht.

Basel, 5. März 1870.

Ueber Fluorescenzerscheinungen.

Von

Prof. Dr. **Friedrich Goppelsroeder.**

Werden gleiche Volumina englischer Schwefelsäure und absoluten Aethylalkohols zusammen erwärmt, so tritt schon nach zehn Minuten starke grüngelbe Fluorescenz auf. Bei längerem Erhitzen wird die Fluorescenz etwas stärker. Wird selbst die Flüssigkeit so weit verdampft, dass sich viel Schwefligsäuregas entwickelt, so zeigt nach Behandeln der teigigen schwarzen Masse mit Alkohol der Auszug noch dieselbe grüngelbe Fluorescenz, doch in sehr vermindertem Grade.

Wird ein Gemisch aus gleichen Theilen Methylalkohols und englischer Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich die letztere stark gelbbraun und zeigt starke Fluorescenz, selbst bei grosser Verdünnung durch absoluten oder gewöhnlichen Alkohol; die aus Methylalkohol bestehende obere Schicht ist ungefärbt.

Wird ein Gemisch aus gleichen Theilen Amylalkohols und englischer Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich letztere zuerst gelb, dann orange bis carmoisinroth mit grüngelber Fluorescenz, welche nach Verdünnen mit gewöhnlichem Alkohole noch deutlicher wird.

Die bei den Versuchen angewandten Alkohole waren chemisch rein. Mit diesen fluorescirenden Flüssigkeiten habe ich bereits eine einlässliche Untersuchung begonnen, über deren Resultate ich seiner Zeit Mittheilung machen werde. Proben davon habe ich den Herren Physikern Hofrath Prof. Müller in Freiburg und Prof. Ed. Hagenbach in Basel mitgetheilt. Schon am 19. Mai 1869 hatte ich von obigen Thatsachen der Naturforsch.-Gesellschaft in Basel unter Vorweisung der Präparate Mittheilung gemacht.

Basel, 5. März 1870.

Quantitative Bestimmung der Chinaalkaloïde.

Von

Dr. E. A. Van der Burg.*)

Im Jahre 1865 wurde von mir unter dem Titel «Chemische Mittheilungen in Betreff der Chinaalkaloïde und der Stickstoffbestimmung» eine Abhandlung herausgegeben **).

Hinsichtlich der Chinaalkaloïde beschränkte sich meine Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Methode, welche de Vrij und auf die, welche Rabourdin zur quantitativen Bestimmung der Basen befolgt hatten, und insbesondere auch auf die Trennung derselben, ferner auf das Verhalten der Chinaalkaloïde zu Lösungen von Glaubersalz, von Seignettesalz und von Kaliumplatincyanür.

Rabourdin's Methode bezweckte nur die quantitative Bestimmung sämmtlicher Alkaloïde, die de Vrij's ausserdem die Trennung der Basen.

Beide Methoden wurden einer sorgfältigen kritischen Untersuchung unterzogen.

Rabourdin liess die Chinarinde bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 oder 4 Proc. Salzsäure enthaltendem Wasser ausziehen; de Vrij schrieb Vermischung des Chinapulvers mit Kalkhydrat und Kochen dieses Gemenges mit Spiritus von 0,852 spec. Gew. vor.

Die quantitative Bestimmung der verschiedenen Chinaalkaloïde suchte de Vrij dadurch zu bewerkstelligen, dass er sie in Essigsäure löste,

---

*) Aus dem Holländischen übersetzt von der Redaction.

**) Diese Zeitschrift Bd. 4, S. 273.

mit Aetznatron fällte und in diesem frisch gefällten Zustand mit Aether schüttelte. Was in Lösung kam, wurde als mit geringen Spuren anderer Alkaloïde verunreinigtes Chinin in Rechnung gebracht. Der in Aether unlösliche Theil wurde wieder mit Essigsäure behandelt, zur Trockne eingedampft, in Alkohol gelöst nnd mit Jodkaliumlösung versetzt, um Chinidin niederzuschlagen und als krystallisirtes jodwasserstoffsaures Chinidin zu wägen. Aus der hiervon abgeschiedenen Flüssigkeit wurden durch Aetznatron die noch vorhandenen Basen gefällt und diese entweder als Cinchonin oder als ein Gemenge von Cinchonin und Cinchonidin berechnet.

Keine der beiden Methoden zur Bestimmung der sämmtlichen Alkaloïde lieferte mir die gewünschten Resultate; ebenso wenig genügten mir die Trennungsmethoden.

Zur Prüfung wurde der Alkaloïde absichtlich beraubte Rinde mit bestimmten Mengen von Chinabasen vermischt, und sodann die angegebene Verfahrungsweise genau befolgt. Ich machte darauf aufmerksam, dass unter diesen Verhältnissen die Umstände zum Erhalten guter Resultate möglichst günstig wären, und man noch nicht zu dem Schlusse berechtigt sein würde, dass diese Resultate auch bei der Anwendung der Methode auf die unveränderte Rinde würden erhalten worden sein. Da trotz diesen günstigen Umständen die Methoden unbefriedigende Resultate lieferten, so hatte man das Recht sie als unbrauchbar zu betrachten.

Das Ausziehen mit 4 Proc. Salzsäure enthaltendem Wasser fand, wenn nicht mehr Flüssigkeit angewandt wurde, als der Verfasser angab, (100 à 120 Gramm bei Verwendung von 10 Gramm Rinde), höchst mangelhaft und unvollständig statt.

Dasselbe galt von dem Auskochen mit Kalk und Alkohol, und nur wenn die Operation mehr als 7mal wiederholt worden war, wurde ein besseres Resultat erlangt.

Bei der Trennung ergaben sich mir mehrfache Anstände:

1) Die vollständige Trennung der ätherischen Lösung von der wässrigen Flüssigkeit;

2) die Löslichkeit der verschiedenen Chinabasen in Aether, welche namentlich für Chinin und Chinidin unter denselben Verhältnissen bei weitem nicht so verschieden ist, dass sie eine auch nur annähernde Methode zur Trennung dieser Basen zulässt;

3) die Thatsache, dass ausser Chinidin auch Cinchonin und Chinin

mit Jodwasserstoff neutrale Salze bilden, von denen ersteres krystallinisch, letzteres amorph ist.

Das Endresultat meiner Untersuchung hinsichtlich der Methode de Vrij's war dem zu Folge:

1) dass das vollständige Ausziehen der Alkaloïde aus der Chinarinde vermittelst Kalks und Alkohols sehr schwierig von Statten geht;

2) dass ausserdem Kalk in Lösung kommt, welcher später theilweise als Cinchonin in Rechnung gebracht wird, und

3) dass die Trennung der Basen auf dem angegebenen Wege unbefriedigende Resultate liefert, welche weder absoluten noch relativen wissenschaftlichen Werth besitzen, da sie, je nach der Zusammensetzung der Chinarinde, auch relativ ganz verschieden sein werden.

Ohne es für nöthig zu halten Folgerungen zu ziehen, begnügte ich mich mit der blossen Angabe dieser Resultate.

Ich hatte gehofft, dass de Vrij meine Untersuchung oder die Resultate derselben auf eine oder die andere Art bekämpfen würde. Dies fand jedoch nicht statt, obwohl derselbe fortfuhr Chinauntersuchungen anzustellen und den Alkaloïdgehalt der untersuchten Rinden mitzutheilen. Erst in der Oktobernummer des Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie vom Jahre 1869 (also 4 Jahre nach dem Erscheinen meiner Abhandlung) wird die quantitative Bestimmung der Alkaloïde in den verschiedenen Chinarinden von de Vrij auf's Neue besprochen.

Man wird es begreiflich finden, dass ich von der hierüber handelnden Mittheilung mit dem grössten Interesse Kenntniss nahm, und hoffte, dass mein schon lange gehegter Wunsch jetzt endlich befriedigt werden würde.

Zu meinem nicht geringen Erstaunen bemerkte ich jedoch, dass mich de Vrij wohl da citirt, wo es sich um Bestätigung des Ausspruchs handelt, dass Chinidin kein Umsetzungsproduct, sondern wirklich ein natürlicher Bestandtheil mancher Chinarinden ist, übrigens aber meiner oben angeführten Untersuchung in keiner Weise Erwähnung thut, und sie noch viel weniger bekämpft.

De Vrij erinnert daran, dass die früher befolgte Methode nicht nur zum Zwecke hatte die Alkaloïde quantitativ zu bestimmen, sondern zugleich sie in dem Zustande zu erhalten, wie sie wirklich in der Chinarinde vorkommen. Jetzt da diess Ziel erreicht, und ebenso wie von mir im Jahre 1865 das präformirte Vorkommen von Chinidin nachgewiesen war, wurde die alte Methode nicht mehr befolgt, da die Absicht er-

reicht war, und mit der Befolgung derselben viel Zeitverlust verbunden ist.

Die neue Methode, sagt de Vrij, macht zwar auf mathematische Genauigkeit keinen Anspruch, aber sie liefert doch, wenn sie gut angewandt wird, Resultate, die bis zur zweiten Decimale mit einander übereinstimmen.

Die hauptsächlichste Abänderung nun, welche die alte Methode für die Abscheidung sämmtlicher Alkaloïde erlitten hat, besteht darin, dass früher mit Kalk und Alkohol gekocht wurde, jetzt mit Salzsäure von 4 Procent bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen wird. Die in Alkohol gelösten Alkaloïde wurden früher in essigsaure Salze übergeführt und (nach Entfernung des Alkohols) mit Kalkmilch gefällt. Jetzt wird der Salzsäureauszug der Rinde sofort mit Aetznatron niedergeschlagen.

Hinsichtlich der Trennung wurden nach der alten Methode die Basen erst in essigsaure Salze übergeführt und nach Zusatz von Aetznatron sofort mit Aether geschüttelt, um das Chinin abzuscheiden. Aus dem Rückstande wurde das Chinidin als jodwasserstoffsaures Salz und die übrigen Basen als solche abgeschieden.

Die Abänderung, welche die Trennungsmethode erfahren hat, besteht darin, dass erst das Chinidin als jodwasserstoffsaures Salz, sodann das Chinin, unter Benutzung seiner Löslichkeit in Aether, abgeschieden wird. Früher fand also das Umgekehrte statt und wurde mit der Abscheidung des Chinins begonnen.

Offenbar und ganz mit Recht hat also de Vrij dem durch die Löslichkeit des Chinidins in Aether verursachten Fehler zu entgehen gesucht.

De Vrij bemerkt übrigens, dass es bei dem Ausziehen von 10 Gramm Chinarinde eine Hauptsache ist, dass die Flüssigkeitsmenge das Gewicht von 150 Grammen nicht bedeutend überschreitet. Zwar hat die Erfahrung denselben gelehrt, dass die später noch ablaufende Flüssigkeit deutliche Spuren von Alkaloïden enthält, doch zugleich, dass dieser scheinbare Verlust auf das Endresultat einen kaum merklichen Einfluss ausübt. Hinsichtlich der quantitativen Bestimmung wird gesagt, dass diese nur approximativ ist und durchaus nicht die Genauigkeit besitzt, welche man z. B. bei der quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure u. s. w. erreichen kann; ferner, dass diese Trennung erst dann annäherungsweise geschehen kann, wenn die untersuchte Chinarinde nicht weniger als 5 Proc. Alkaloïde enthält und die von zwei Bestimmungen

erhaltene Quantität in Arbeit genommen wird; und endlich, dass das erhaltene Chinin nicht vollkommen rein ist, sondern amorph erscheint und oft auch merkliche Spuren von Cinchonidin enthält.

Da nun die meisten Chinarinden eine geringere Menge von Alkaloïden enthalten, so folgt daraus, dass ihre getrennte Bestimmung nach de Vrij selbst nur in sehr wenigen Fällen stattfinden kann. So war unter einem Dutzend Rinden aus Brittisch-Indien *) in zweien die erforderliche Menge von Alkaloïden vorhanden; von 47 Rinden aus Java **) enthielt nur 1 Stammrinde 5 Proc. Basen; von 64 Java-Chinarinden (deren Analyse in der Bijdrage tot de kennis der kina-cultuur op Java von K. W. van Gorkom mitgetheilt wird) waren 5 hinlänglich reich an Alkaloïden; von 15 von de Vrij untersuchten Javanischen Chinarinden 1 ***) und in 22 Java-Chinarinden, deren Analyse Moens ausführte †), entsprachen 3 der gestellten Forderung. Von diesen 160 Chinarinden würden also nur 12 eine für die Trennung zureichende Menge von Alkaloïden geliefert haben.

In der folgenden Novembernummer 1869 der genannten Zeitschrift theilt de Vrij die Untersuchung einiger Chinarinden von Java mit, welche von J. C. B. Moens angestellt und ihm vor Kurzem von dem Verfasser zugeschickt worden war.

Moens bespricht darin meine Bedenken gegen de Vrij's Methode «Die Frucht Jahre langer Studien auf dem Gebiete der chemischen Chinauntersuchung», nennt diese Bedenken gewichtig, bedauert, dass der Mangel an reinen Alkaloïden ihn verhindert hat, meine Versuche zu wiederholen und rügt es, dass de Vrij meinem Urtheile nie entgegengetreten ist. In einer Anmerkung erklärt de Vrij, dass er diess für unnöthig hielt, weil auch ohne Erläuterung von seiner Seite jeder Sachverständige einsehen würde, dass er nie eine absolut genaue Trennung der verschiedenen China-Alkaloïde hat beabsichtigen können, welche auf dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft für unmöglich erachtet wird. —

Moens bemerkt gleichfalls, dass es nie de Vrij's Absicht hat sein können, seine Trennungsmethode für ein Verfahren von vollständig wissenschaftlichem Werthe gelten zu lassen und wirft es mir mehr oder

*) Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie 1864, S. 200 u. 201.
**) Ebend. S. 207 u. 208.
***) Ebend. 1869, S. 12.
†) Ebend. 1869, S. 331 u. 332.

weniger vor, dass ich, da ich de Vrij's Methode verwarf, nichts Anderes an die Stelle derselben gesetzt habe. Darum hat er dieselbe auch bei seiner Chinauntersuchung befolgt und stets darnach getrachtet, ihre Fehler so gering wie möglich zu machen, was, wie der Verfasser sagt, bei Aufmerksamkeit und gutem Willen sehr wohl möglich ist.

Meine Erfahrung, dass das Kochen mit Alkohol und Kalk die Alkaloïde vollständiger in Lösung bringt als das Ausziehen mit verdünnter Salzsäure, theilt derselbe zwar, doch findet er die Differenz nicht so gross als erwartet wurde, und den Anstand, den ich bei der Abscheidung der ätherischen Lösung vermittelst eines Scheidetrichters erhoben hatte, nicht so unüberwindlich als er von mir dargestellt worden war. Weiter erinnert Moens daran, dass die Methode Mann's zur Unterscheidung der Chinabasen von mir gleichfalls als unbrauchbar gänzlich verworfen worden ist, obwohl Hesse auf Grund seiner Untersuchungen sagt, dass Mann vollkommen recht hat.

De Vrij hält es für möglich, dass mein Urtheil über Mann's Methode vielleicht etwas streng ist, würde dieselbe jedoch eben so wenig gern anwenden, um Cinchonidin quantitativ von Chinidin zu trennen.

Man erlaube mir hinsichtlich dieses letzten Punktes folgende Bemerkungen zu machen:

1) Meine Bedenken gegen de Vrij's Methode waren das Resultat einer genauen Untersuchung, und erst, wenn man meine Untersuchungen wiederholt, wird sich hinlänglich ergeben können, ob mein Urtheil richtig war oder nicht;

2) es freut mich wahrzunehmen, dass de Vrij die Ergebnisse meiner Untersuchung nicht in Zweifel zieht, doch zugleich befremdet es, dass von den drei aufgezählten Anständen nur einer, der hinsichtlich der Trennung, besprochen wird. De Vrij sagt, dass letztere auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch macht, aber meine Resultate konnten zu keinem anderen Schlusse führen, als dem, dass sie unbefriedigend sei, und weder absoluten noch relativen wissenschaftlichen Werth besitze, weil je nach der Zusammensetzung der Chinarinde die Resultate ganz verschieden sein müssten, ein Ausspruch, welcher auf die Prüfung mit bestimmten Quantitäten der Alkaloïde im reinen Zustande gegründet war, was meines Erachtens der gewöhnliche und einzige Weg ist, um den Werth einer quantitativen Bestimmungsmethode zu beurtheilen;

3) dass ich, jedoch vergeblich, darnach getrachtet habe, eine bessere

Trennung der Chinaalkaloïde anzugeben, ergibt sich aus dem in meinen chemischen Mittheilungen (Bd. 4 S. 296 dieser Zeitschrift) erwähnten Versuchen die verschiedene Löslichkeit der Hydrocyanplatinverbindungen dazu zu benützen. Was ich aber bei der Verwendung des Aethers gelernt hatte, erfuhr ich auch hier, dass nämlich der Löslichkeitsgrad einer Verbindung durch die Anwesenheit der anderen ganz abgeändert war. Und überdiess kann man in der Wissenschaft jemand einen Vorwurf daraus machen, wenn er bei dem Nachweise des Unbefriedigenden einer Methode nicht sofort eine bessere an die Stelle derselben zu setzen weiss? Ist es denn besser auf dem Irrwege fortzugehen, als ehrlich vorläufig sein Nichtwissen zu bekennen und gerade dadurch eine neue Untersuchung zu befördern?

4) Gerne gebe ich die Versicherung, dass ich stets so aufmerksam wie möglich gewesen bin, und den besten Willen hatte, der Methode gemäss zu guten Ergebnissen zu gelangen. Darin liegt gerade die Schwierigkeit; die Fehler können so gering wie möglich gemacht werden und doch noch erheblich bleiben;

5) aus meiner unten folgenden näheren Untersuchung ergibt sich, dass auch durch verdünnte Salzsäure (von 4 Proc.) alle Chinabasen ausgezogen werden können, wenn die Operation nur lange genug fortgesetzt wird;

6) die Schwierigkeit in der vollkommenen Abscheidung der ätherischen Lösung wird sehr verschieden sein und hängt ganz ab von der Menge des vorhandenen Cinchonins u. s. w. Ist diese nur gering, so kann es vorkommen, dass man mit zwei fast hellen Flüssigkeiten zu thun hat, und die Abscheidung wird keine Schwierigkeit haben. Kommt aber viel von dieser Basis vor, so ist die Gefahr unvermeidlich, dass entweder Cinchonin mitgeführt, oder eine ziemlich beträchtliche Menge der Aetherlösung zwischen dem flockigen Präcipitat zurückgehalten wird;

7) hinsichtlich des Verhaltens der Chinaalkaloïde zu den Seignettesalzlösungen muss ich auf meine «Chemischen Mittheilungen» verweisen.

Moens hat meine Versuche in dieser Richtung eben so wenig wiederholt und schliesst, Hesse folgend, auf die Anwesenheit von Cinchonidin lediglich aus dem Erhalten einer weinsteinsauren Verbindung, die in einer verdünnten Lösung von weinsteinsaurem Natron-Kali (1 zu 10) unlöslich war. Moens erkennt jedoch selbst an, dass er das Vorhandensein von Cinchonidin vermittelst des Polarisationsapparats nicht

hat controliren können*). Endlich bemerkt Moens auch noch, dass er, wie es von mir in den «Chemischen Mittheilungen» (Bd. 4 S. 276 dieser Zeitschrift) anempfohlen wird, bei seinen Analysen die von dem Niederschlag der Alkaloïde abfiltrirte alkalische Flüssigkeit mit Aether geschüttelt und dadurch immer noch eine nicht unbeträchtliche Menge Alkaloïd erhalten hat.

Dass ich hinsichtlich der Ergebnisse der abgeänderten Methode de Vrij's zur Bestimmung der Chinaalkaloïde keine günstige Erwartung hegen konnte, wird wohl keines Nachweises bedürfen. Denn de Vrij legt ja namentlich Werth auf die Verwendung einer geringen Menge verdünnter Salzsäure, während sich mir gerade bei der Untersuchung ergeben hatte, dass dann eine grosse Menge Alkaloïd von der Rinde zurückgehalten wird. Bei der Trennung liegt derselbe Gedanke wie früher zu Grunde, nämlich die verschiedene Löslichkeit der Chinabasen in Aether und ihr verschiedenes Verhalten zu Jodkalium.

Inzwischen habe ich, ehe ich ein bestimmtes Urtheil fällte, die Methode so sorgfältig wie möglich befolgt, also auch Verbrennungsröhren und Filter von gleichen Dimensionen wie die angegebenen verwandt, und ebenso die vorgeschriebenen Gewichts- und Raumtheile beobachtet.

Die einzige Abweichung, welche ich mir erlaubt habe, war die Verwendung eines feineren Pulvers, welches nämlich durch ein Löchersieb getrieben war, dessen Oeffnungen eine Dimension von ungefähr 1,3 Millimeter hatten, während die von de Vrij's Siebe ungefähr dreimal grösser sein konnten. Dass diese feinere Zertheilung für die Bestimmung von Vortheil sein muss, versteht sich von selbst, und hat sich mir auch bei meiner vorigen Untersuchung durch directen Versuch ergeben. Die einzige Schwierigkeit, welche sich bei Verwendung eines solchen feineren Pulvers ergibt, besteht darin, dass die Flüssigkeit weniger leicht durchläuft. Da es mir jedoch darum zu thun war, die Bedingungen für das Gelingen so vortheilhaft als möglich herzustellen, so habe ich diesen Anstand unbeachtet gelassen.

Zur Untersuchung diente Pulver von Calisajarinde, welches vor jedem Versuche bei 100⁰ getrocknet worden war.

---

*) In die Mittheilung des Herrn Moens hat sich auf S. 328 ein Schreibfehler eingeschlichen. Zeile 16 v. o. lese man als rechts drehende Alkaloïde statt: „Chinidin und Cinchonidin" „Chinidin und Cinchonin."

Die 10 Gramm Rinde lieferten 0,31 Gramm Alkaloïde, also 3,10 Procent.

Die von de Vrij angegebenen Erscheinungen, unter denen die Fällung u. s. w. von Statten geht, fanden sich bestätigt. Nur befremdete es mich, dass da jetzt selbst die Dimensionen des Siebes, der Röhre und der Filter angegeben waren, von dem specifischen Gewichte der stark rauchenden Salzsäure und von dem der titrirten (?) concentrirten Lösung von Aetznatron nicht die Rede ist; dass des Ueberschusses von Natron, welchen man zusetzen muss, keine nähere Erwähnung geschieht, und später bei der Trennung von sehr verdünnter Essigsäure gesprochen wird ohne nähere Angabe ihrer Concentration.

Ein zweiter Versuch mit Pulver von derselben Rinde führte zu einem gleichen Resultate; auch jetzt ward eine Menge Alkaloïd erhalten, die mit 3,10 Proc. übereinstimmte. Ich durfte also annehmen, dass gut gearbeitet worden war; aber vertrat nun diese abgeschiedene Menge von Alkaloïden auch wirklich die, welche sich ursprünglich in der Rinde befand? Das war gerade die grosse Frage und nur ihre Beantwortung kann für den Werth der Methode entscheidend sein. Denn das Erhalten von zwei gleichen Resultaten gibt ja an sich, wenn man die Untersuchung unter genau denselben Verhältnissen vornimmt, keine Garantie für die Güte der Methode. Ist dieselbe unrichtig, so erhält man in beiden Fällen auch gleiche fehlerhafte Resultate. Zu meinem Bedauern fand ich in de Vrij's Mittheilung wieder keine speciellen Versuche (mit bestimmten Mengen von reinen Alkaloïden) erwähnt, die zum Zwecke hatten, die Methode zu prüfen. Diess ist ja doch, wie schon oben bemerkt, der gewöhnliche und gewiss allein rationelle Weg, einer quantitativen Bestimmung Werth zu verleihen und ihr Eingang zu verschaffen. Namentlich nach den ungünstigen Resultaten, welche ich bei einer derartigen Arbeit früher erhalten hatte, und die de Vrij bekannt waren, hätte diess meines Erachtens doppelt nöthig erscheinen sollen.

In einer Anmerkung sagt de Vrij, dass die ablaufende Flüssigkeit, wenn 150 CC. abgeflossen sind, zwar noch deutliche Spuren von Alkaloïden enthält, doch dass diess auf das Endresultat einen kaum merklichen Einfluss ausübt.

Ich behandelte daher bei einem der oben erwähnten beiden Versuche den Rückstand nochmals mit 160 CC. der sauern Flüssigkeit und erhielt so noch 0,03 Gramm = 0,3 Proc. Alkaloïde.

170 CC. weiter erhaltener Auszug gaben, nach der Concentration,

mit Natronlauge zwar noch ein Präcipitat, doch diess wurde beim Auswaschen mit rothbrauner Farbe ganz gelöst.

Es schien mir deshalb, dass durch die verdünnte Säure keine fällbare Menge Alkaloïd mehr ausgezogen würde, darum unterliess ich die weitere Verarbeitung dieses letzten Auszugs. Man beachte jedoch, dass die Behandlung der alkalischen, Natron enthaltenden Flüssigkeit mit Aether unterblieb. Doch gaben sowohl Kalium-Quecksilberjodid als Chlorwasser nach darauf folgendem Zusatz von Ammoniak noch immer deutliche Reactionen auf Chinabasen.

Obwohl nun die aus dem zweiten Auszuge erhaltenen 0,3 Proc. Alkaloïde gewiss nicht unbedeutend genannt werden können, da sie $^1/_{10}$ der bei der ersten Operation erhaltenen Menge ausmachen, so ergab sich doch, dass noch mehr Basen von der Chinarinde zurückgehalten wurden.

Um die Menge derselben kennen zu lernen, bestimmte ich die Empfindlichkeit der Reaction auf Chinin in der salzsauren Lösung (4 Proc. Salzsäure) mit Chlor und Ammoniak und ebenso die mit Kaliumquecksilberjodid, indem ich dabei beachtete, dass auch Cinchonin und ebenso die übrigen Chinabasen mit letztgenanntem Reagens unlösliche Verbindungen eingehen.

Es ergab sich mir, dass das Verhältniss, in welchem Chlorwasser und Ammoniak zugesetzt wurden, auf die Chininreaction von grossem Einfluss ist, und es bei der Anwendung von Kaliumquecksilberjodid namentlich darauf ankommt, dass sich in dem Reagens kein Ueberschuss von Jodkalium befindet, da diess auf die Alkaloïdverbindung, deren Abscheidung man bezweckt, lösend wirkt, und also in verdünnten Flüssigkeiten die Abscheidung hindert. War z. B. durch diess Erkennungsmittel eine kleine Trübung entstanden, so verschwand diese sofort durch Zusetzen eines kleinen Krystalls von Jodkalium.

Die Untersuchung lehrte, dass das moleculare Gewichtsverhältniss das beste ist, also auf zwei Molecüle Jodkalium ein Molecül Quecksilberjodid.

Dieses Verhältniss entspricht der Formel $\left.\begin{matrix} Ka_2\,Hg \\ J_4 \end{matrix}\right\}$ und stimmt überein mit 166 Theilen Jodkalium und 327 Theilen Quecksilberjodid (Ka = 39; Hg = 200; J = 127).

Mit einer derartigen Lösung kann noch $^1/_{100000}$ Chinin durch eine deutliche Trübung entdeckt werden. Bei Verdünnung mit dem salz-

säurehaltigen Wasser bis zu $^1/_{500000}$ entstand erst nach einigen Augenblicken ein schwaches Opalisiren, so dass hier ungefähr die Grenze der Reaction erreicht war.

Cinchonin stimmt in dieser Beziehung mit Chinin überein. Auch von diesem Alkaloïd kann $^1/_{400000}$ deutlich und sofort, $^1/_{500000}$ erst nach wenigen Augenblicken und durch schwaches Opalisiren nachgewiesen werden. Die Reaction schien auf Chinin noch etwas empfindlicher zu sein, da bei der Verdünnung bis zu $^1/_{500000}$ das Opalisiren noch etwas stärker war als die bei Cinchonin nach übereinstimmender Verdünnung.

Die günstigsten Bedingungen zur Entdeckung einer sehr geringen Menge Chinin sind bei Verwendung von 4 CC. Flüssigkeit, 1,3 CC. starken Chlorwassers (von dem 1 Vol. 2 Vol. Chlor aufgelöst enthält) und 5 Tropfen Ammoniak von 0,925 bei 15⁰. Nachdem die Vermischung mit dem Chlorwasser stattgefunden hat, lässt man vorsichtig ohne Schütteln die Tropfen Ammoniak einfallen und hält dann hinter das Reagensröhrchen ein Stück weisses Papier.

Enthält die saure Flüssigkeit nur $^1/_{25000}$ Chinin, so kann dasselbe auf diesem Wege noch ermittelt werden durch das Entstehen eines deutlich grün gefärbten Ringes an der Stelle, wo das Ammoniak in die Flüssigkeit gefallen ist. $^1/_{30000}$ Chinin kann auf die angegebene Weise eben noch deutlich erkannt werden.

Im Besitze dieser Data setzte ich das Ausziehen des Restes in dem oben erwähnten zweiten Versuche (nach dem Abfliessen der 150 CC.) weiter fort bis noch 1700 CC. Flüssigkeit erhalten worden waren. Chlorwasser und Ammoniak wiesen hierin das Vorhandensein von $\pm$ 0,1 Gramm Chinin nach. Beim Verdampfen und der weiteren Behandlung der sauren Flüssigkeit wurden denn auch 0,09 Gramm eines beinahe farblosen Alkaloïds erhalten, welches in wenig Aether ganz löslich war und alle Kennzeichen des Chinins hatte.

Dieses Ergebniss bestätigte durchaus meine im Jahr 1865 gemachten Versuche und war wichtig, weil sich daraus wiederum ergab, wie schwer die verdünnte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Chinarinde der Alkaloïde beraubt, wie dringend nothwendig es ist, zur Erzielung eines guten Resultats das Ausziehen geraume Zeit fortzusetzen und endlich auch, dass unter den Umständen, unter welchen gearbeitet wurde, keine Umsetzung der Alkaloïde gefürchtet zu werden brauchte.

Ehe ich nun dazu übergehe, die Versuche anzugeben, welche eigens zur Controle des obigen Ausspruchs angestellt wurden, will ich erst an-

geben, welches die Resultate waren, die ich bei der Trennung der Alkaloïde aus der untersuchten Calisajarinde erhielt.

Von sämmtlichen Alkaloïden wurden genommen 1,06 Gramm. Bei Zusatz von Jodkaliumlösung entstand ein reichliches harziges Präcipitat, welches in Alkohol ganz löslich war. Nach Verlauf von 24 Stunden waren keine Krystalle abgeschieden. Bei Verdampfung der alkoholischen Lösung kam die harzige Verbindung von jodwasserstoffsaurem Chinin*) wieder zum Vorschein. Von der verdünnten Schwefelsäure musste eine verhältnissmässig grosse Menge zugesetzt werden, um dieselbe verschwinden zu machen, natürlich so viel als zum Umsetzen und Ueberführen in schwefelsaures Chinin nöthig war.

Beim Schütteln mit Aether u. s. w. wurden erhalten 0,888 Gramm = 84 Proc.; aus dem Rückstande durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Aetznatron 0,084 Gramm = 8 Proc. der Alkaloïde. Werden die in Aether löslichen Basen als Chinin in Rechnung gebracht und die übrigen als Cinchonin, so würde aus diesen Daten folgen, dass die untersuchte Chinarinde

2,60 Proc. Chinin und
0,25 « Cinchonin enthielt.

Bei dem Schütteln der alkalischen wässerigen Flüssigkeit mit Aether wurden noch 0,052 Gramm = 5 Proc. erhalten. Wird auch diess als Chinin berechnet, so ist demnach das Ergebniss:

2,75	Proc.	Chinin
0,25	«	Cinchonin
0,10	«	Verlust
3,10	«	Summe der Alkaloïde.

Bei der Untersuchung ergab sich, dass das durch Aetznatron erzeugte und als Cinchonin berechnete Präcipitat geringe Quantitäten Chinin und Chinidin enthielt.

Da nun das weitere Ausziehen mit der verdünnten Salzsäure noch 0,09 Gramm = 0,9 Proc. eines Alkaloïds geliefert hatte, welches alle Eigenschaften des Chinins besass, so wird also die Zusammensetzung der Rinde wie folgt:

3,65	Proc.	Chinin
0,25	«	Cinchonin
0,10	«	Alkaloïd (?).

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, S. 282.

Durch die Fortsetzung der Behandlung mit verdünnter Salzsäure und das Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether war also reichlich ein Proc. Chinin mehr erhalten worden, d. i. ungefähr 30 Proc. der Menge von Alkaloïden, welche anfänglich nach de Vrij's abgeänderter Methode abgeschieden wurden.

Zur näheren Prüfung der Methode habe ich geglaubt, eben so wie früher ausgezogene und ausgewaschene Chinarinde mit bestimmten Mengen von Alkaloïden vermischen zu müssen.

Vorher jedoch musste die Reinheit derselben sorgfältig untersucht werden. Ausser dem Polarisationsapparat (der nur wenigen zu Gebote steht) kann zu diesem Zwecke ja auch die verschiedene Löslichkeit in Aether mit gutem Erfolge angewandt werden.

Aus meiner im Jahre 1865 angestellten Untersuchung*) folgt, dass, wenn man Aether von 0,72 (bei 18° C.) anwendet, 1 Theil bei 100° getrocknetes Chinin bei 22° C. etwa 23 Theile erfordert; 1 Theil bei 100° getrocknetes Chinidin bei 19° C. 80,90 Theile und 1 Theil bei 100° getrocknetes Cinchonin bei 17° C. 2118 Theile.

Verunreinigung des einen Alkaloïds mit dem anderen wird deshalb dadurch sofort erhellen, dass es hinsichtlich dieser Löslichkeit in Aether eine Verschiedenheit von reinem Alkaloïd darbietet.

Alsbald ergab sich denn auch, dass das aus 2 chemischen Fabriken stammende sogenannte Chinidin unrein war, und, wie eine weitere Untersuchung lehrte, aus einem Gemenge von Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin bestand.

Was mir als «Cinchonidin» zu Gebote stand, zeigte die Chinin- und Chinidinreaction mit Chlorwasser und Ammoniak sehr stark, war also eben so wenig rein.

Es gelang mir nicht, auf eine oder die andere Weise die reinen Basen aus diesen unreinen abzuscheiden; nur bei Chinin und Cinchonin, deren Löslichkeit in Aether meine frühere Untersuchung durchaus bestätigte, konnte diess geschehen.

Anfänglich gelangte ich bei der Bestimmung der Löslichkeit des Chinins in Aether zu ganz anderen Ergebnissen, da eine viel grössere Menge desselben erfordert wurde. Bei der Untersuchung wurde eine geringe Menge Schwefelsäure entdeckt, welche diese Differenz verursachte; sobald diese Verunreinigung durch Lösung, Fällung und sorgfältiges Aus-

*) Siehe diese Zeitschrift Bd. 4, S. 276.

waschen ganz entfernt war, wurde diese Abweichung von meinen vorigen Versuchen nicht mehr wahrgenommen.

Schwefelsaures Chinin ist denn auch in absolutem Aether so schwer löslich, dass 1 Theil davon mehr als 10000 Theile erfordert.

Ich erinnere hier daran, dass auch schon früher bei Besprechung der vermuthlichen Ursachen für die abweichenden Angaben hinsichtlich der Löslichkeit des Chinins in Wasser *) von mir auf den Umstand hingewiesen wurde, dass bei dem Fällen leicht ein basisches, sehr schwer lösliches Salz gebildet werden kann.

Da mir nun nur reines Chinin und Cinchonin zur Verfügung standen, so habe ich meine weiteren Versuche auch nur mit diesen beiden Basen gemacht.

Die Beantwortung folgender Fragen machte ich mir zur Aufgabe:

1) Welches Resultat erhält man, wenn die Methode auf ein Gemisch von bestimmten Gewichtsmengen Chinin und Cinchonin angewandt wird?

2) Wie wird das Resultat sein, wenn der oben untersuchten Calisajarinde eine bestimmte Menge der reinen Alkaloïde zugesetzt wird?

3) Welches ist das Resultat, wenn man die der Alkaloïde beraubte Chinarinde mit einem bestimmten Gewichte von reinen Basen innig vermischt?

4) Welches ist der Einfluss, der durch die relative Menge des in der Chinarinde enthaltenen Chinins und Cinchonins ausgeübt wird?

5) Nimmt der beim Schütteln der wässerigen Flüssigkeit verwandte Aether auch etwas von den Stoffen auf, welche ausser den Bestandtheilen der China in Berührung damit sind?

6) Wie lange muss man mit verdünnter Salzsäure ausziehen, um mit Kaliumquecksilberjodid keine Reaction mehr zu erhalten, und kann die Empfindlichkeit des Reagens, in Verbindung mit dem Verhalten von Chlorwasser und Ammoniak, auch dazu dienen, um die Menge von Chinin und Cinchonin, wenn diese beiden neben einander in Lösung sind, zu bestimmen?

1) Welches Resultat erhält man, wenn die Methode auf ein Gemisch von bestimmten Gewichtsmengen Chinin und Cinchonin angewandt wird?

0,250 Gramm bei 100^0 getrocknetes Chinin und
0,045 « « « « Cinchonin

*) Siehe diese Zeitschrift Bd. 4, S. 279 in der Anmerkung.

wurden in 150 CC. der verdünnten Säure (4 Proc. rauchende Salzsäure von 1,16 bei 12⁰) gelöst. Zur Fällung der Basen unter Anwendung eines kleinen Ueberschusses des Fällungsmittels, waren erforderlich 6 CC. Natronlauge von 1,34 bei 15⁰. Da in den verwandten 150 CC. verdünnter Säure 1,92 Gramm wasserfreier Chlorwasserstoff vorhanden waren, diese 1,63 Gramm Natriumoxyd zur Neutralisation erfordern, und 6 CC. Natronlauge 1,97 Gramm Na_2O (Na = 23, O = 16) enthalten, so folgt daraus, dass bei Anwendung der genannten Mengen 0,34 Gramm Natron im Ueberschuss vorhanden sind.

Dass in dem fraglichen Falle, da jetzt der gebildete Niederschlag mit einer bestimmten Anzahl CC. Wasser ausgewaschen werden muss, die Menge der im Ueberschusse zugesetzten Natronlauge durchaus nicht gleichgültig ist, ergibt sich sofort aus der Thatsache, dass sobald der Ueberschuss von Natriumhydroxyd (Natronhydrat) entfernt ist, das Chinin in ziemlich beträchtlicher Menge durch das Waschwasser gelöst wird. Je grösser der Ueberschuss von Natron ist, desto weniger vollständig wird derselbe durch das Waschwasser entfernt werden und desto geringer wird die Menge des in das Waschwasser übergehenden Chinins sein. Ist dagegen dieser Ueberschuss gering, so wird er alsbald durch das Wasser entfernt sein und dieses eine lösende Wirkung auf das Chinin ausüben können, von dem also dann eine relativ grosse Menge in das Waschwasser übergeführt werden wird. Daher kommt es denn auch, dass beim Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether nach Verwendung verschiedener Mengen Natron auch eine verschiedene Menge Chinin bei dem Verdampfen zurückbleiben wird.

Die Analyse nach de Vrij gab folgendes Resultat: Die ganze Menge Alkaloïde betrug 0,210 Gramm, während 0,295 Gramm genommen waren. Verlust also 0,085 Gramm = 28 Proc.

Bei Behandlung der wässerigen Flüssigkeit mit Aether wurde noch erhalten 0,071 Gramm = 24 Proc.

Der schliessliche Verlust (4 Proc.) wird dadurch verursacht, dass die wässerige, mit Aether gesättigte Flüssigkeit unvermeidlich etwas von den Alkaloïden zurückhält.

Von den 0,281 Gramm vereinigter Basen wurden 0,266 durch Aether gelöst, und nach weiterer Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge u. s. w. 0,019 Gramm gefällt, worin kein Chinin, doch geringe Spuren von Chlor enthalten waren. Wird diess als Cinchonin und das Uebrige als Chinin berechnet, so ist

	genommen:	erhalten:
Chinin . .	0,250	0,266
Cinchonin .	0,045	0,019
Total .	0,295	0,285
Verlust		0,010.

Die Löslichkeit des Cinchonins in Aether und Wasser, wenn auch nur in geringem Maasse, verursacht, dass der Chiningehalt zu hoch, der an Cinchonin zu niedrig gefunden wird.

2) Wie wird das Resultat sein, wenn der oben untersuchten Calisajarinde eine bestimmte Menge der reinen Alkaloïde zugesetzt wird?

0,276 Gramm bei 100° getrocknetes Chinin und
0,454 « « « « Cinchonin

wurden in der verdünnten Salzsäure gelöst und mit 20 Gramm des auf dem Wasserbade getrockneten Pulvers derselben, oben analysirten Calisajarinde vermischt. Sofort (ohne Verdampfung zur Trockne) wurden dann 160 CC. verdünnte Salzsäure zugesetzt; die Bestimmung geschah weiter in Uebereinstimmung mit der Vorschrift.

Die Menge der Alkaloïde, welche bei Verdampfung des Alkohols zurückblieben, betrug 1,23 Gramm, von denen sich 0,486 Gramm in Aether lösten. Nach Vermischung der vom Aether abgeschiedenen wässerigen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Natronlauge wurden 0,678 Gramm Cinchonin abgeschieden, welches aber, wie die Reaction mit Chlor und Ammoniak ergab, noch Chinin enthielt.

Aus der alkalischen Flüssigkeit schied Aether noch 0,121 Gramm Alkaloïd ab, welches in seinen Eigenschaften mit dem reinen Chinin vollkommen übereinstimmte. Mit der zurückgebliebenen Rinde wurde das Ausziehen durch verdünnte Schwefelsäure noch weiter fortgesetzt, bis 3000 CC. Flüssigkeit erhalten worden waren, woraus nach dem Verdampfen u. s. w. noch 0,28 Gramm Alkaloïd abgeschieden werden konnten, das sich wie Chinin verhielt und leicht in krystallisirtes Schwefelsäure- und Essigsäure-Salz übergeführt ward.

Fassen wir nun diese verschiedenen Resultate zusammen und bringen wir dabei die nach den vorigen Analysen aus 20 Gramm Rinde selbst abgeschiedene Menge von Alkaloïden in Rechnung, so haben wir:

angewandte Alkaloïde:		erhaltene Alkaloïde:	
0,80 Gr.	(in der Rinde vorhanden)	1,230 Gr.	(direct)
0,73 «	zugesetzt	0,121 «	(durch Aether)
		0,280 «	(durch weiteres Ausziehen)
Total 1,53 Gr.	. . . .	1,631 Gr.	

Es wurde also scheinbar 0,1 Gramm Alkaloïd mehr erhalten als vorhanden war, was sich dadurch erklärt, dass bei der vorigen Untersuchung der Rinde das Schütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Aether unterblieben war. In dieser Rinde waren also eigentlich 4,5 Proc. Alkaloïde enthalten.

Wird (wozu Grund vorhanden ist) diess 0,1 Gramm gleichfalls und zwar als Chinin berechnet, wie die durch Aether aufgenommene und bei weiterer Ausziehung mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Alkaloïde, so ist in Verbindung mit der früher vorgenommenen Analyse der Rinde das Resultat folgendes:

	angewandt:	erhalten:
Chinin	1,106	0,837
Cinchonin	0,504	0,678

Die Differenz war also ziemlich beträchtlich, da von Chinin reichlich 24 Proc. zu wenig und von Cinchonin reichlich 34 Proc. zu viel erhalten worden waren. Die Behandlung mit Aether hätte also länger fortgesetzt werden müssen.

3) Welches ist das Resultat, wenn man die der Alkaloïde beraubte Chinarinde mit einem bestimmten Gewichte von reinen Basen innig vermischt?

Was von den 10 Gramm der untersuchten Calisajarinde übrig geblieben war, nachdem das Ausziehen derselben so lange fortgesetzt worden, bis Kaliumquecksilberjodid keine Alkaloïde mehr nachwies, wurde vermischt mit einer Lösung von:

0,447	Gramm bei 100⁰ getrocknetem	Chinin und
0,042	« « « «	Cinchonin
0,489	« « « getrockneten	Alkaloïden,

auf einem Wasserbad zur Trocke verdampft und dann der Untersuchung unterworfen.

Nach der Methode von de Vrij erhalten 0,278 Gramm Alkaloïde, welche an Aether 0,277 Gramm abgaben. Nachdem der Rückstand der

Behandlung mit Aether durch verdünnte Schwefelsäure angesäuert und Natronlauge zugesetzt worden war, blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, so dass kein Cinchonin abgeschieden wurde.

Beim Schütteln der alkalischen wässerigen Flüssigkeit mit Aether wurden noch 0,08 Gramm eines Alkaloïds abgeschieden, welches sich wie Chinin verhielt. Durch Fortsetzung der Auslaugung mit verdünnter Salzsäure wurden noch 3200 CC. erhalten, welche in der Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak mit der $^1/_{25000}$ Chinin enthaltenden Lösung ganz übereinkamen. Nach diesem Verhältniss würden also 0,128 Gramm Chinin darin enthalten gewesen sein.

Das Endresultat ist also:

	Angewandt:	Erhalten:	
Chinin	0,447	0,485	0,277 (direct) 0,080 (durch Aether) 0,128 (durch weitere Behandlung mit verdünnter Säure.)
Cinchonin	0,042	0,000	
	Verlust:	0,004	

Da die Methode de Vrij's nur 0,278 Gramm Alkaloïde geliefert hatte, trotzdem dass 0,489 Gramm vorhanden waren, so hatte also die Befolgung derselben einen Verlust von reichlich 43 Proc. zur Folge. Ungefähr 16,5 Proc. des Verlustes wurden dadurch veranlasst, dass das Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether unterlassen wurde, und etwa 26,5 Proc. durch das nicht genügende Ausziehen der Rinde mit dem salzsäurehaltigen Wasser.

In dem als Chinin berechneten Betrage ist offenbar das Cinchonin eingeschlossen, woraus folgen würde, dass, wenn der Cinchoningehalt der Rinde nur $^1/_{10}$ des Chinins beträgt, bei dem Verwenden der angegebenen Mengen das Cinchonin ganz übersehen werden kann.

4) Welches ist der Einfluss, der durch die relative Menge des in der Chinarinde enthaltenen Chinins und Cinchonins ausgeübt wird?

Bei dem ersten und dritten Controlversuch war scheinbar zu viel Chinin und zu wenig Cinchonin erhalten worden; in beiden Fällen war die Menge des Cinchonins relativ gering; bei dem zweiten Versuche fand das Umgekehrte statt und betrug der Cinchoningehalt denn auch ungefähr die Hälfte von dem an Chinin. Diess gab Veranlassung zu der Frage, ob grosse Mengen Chinin bei der Behandlung mit Aether

nicht vielleicht im Stande wären auch mehr Cinchonin in Lösung zu bringen, als sonst der Fall sein würde, und ob umgekehrt bei Anwesenheit von viel Cinchonin die Löslichkeit des Chinins in Aether vermindert würde.

Schon früher war von mir *) nachgewiesen worden, dass die Löslichkeit eines Gemenges der Chinabasen in Aether eine ganz andere ist, als man nach der Löslichkeit einer jeden Base für sich erwartet haben würde.

Die beiden folgenden Versuche wurden darum eigens angestellt 1) um den Einfluss dieser relativen Mengen von Chinin und Cinchonin zu ermitteln und 2) um auch zu bestimmen, ob von dieser Differenz die Menge des nach dem ersten Ausziehen von der Rinde zurückgehaltenen Alkaloïds abhängig ist.

a. Auf dieselbe Weise, wie bei Versuch 3 angegeben ist, wurden 10 Gramm von Chinabasen befreiter Rinde vermischt mit

0,935 Gramm bei 100° getrockneten Chinins und
0,089 « « « « Cinchonins,

im Ganzen mit 1,024 Gramm der Alkaloïde.

Erhalten wurden nach der Methode von de Vrij: 0,685 Gramm, durch Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether: 0,070 Gramm.

Die zurückgebliebene Rinde wurde noch mit 2000 CC. ausgelaugt. Die Flüssigkeit enthielt nach der Reaction mit Chlor und Ammoniak ungefähr 0,25 Gramm Chinin.

Die gemischten 0,755 Gramm Alkaloïde lieferten bei Behandlung mit Aether 0,685 Gramm, das Zurückbleibende nach der Fällung 0,048 Gramm Cinchonin. Also:

	Angewandt:	Erhalten:	
Chinin	0,935	0,9350	{ 0,685 0,250
Cinchonin	0,089	0,048	

Auch hier war also eben so wie bei Versuch 3 ungefähr dieselbe Menge Cinchonin verloren gegangen, nämlich ± 0,04 Gramm, trotzdem dass eine viel grössere Menge Chinin angewandt worden war. Der oben entwickelte Gedanke, dass grosse Mengen Chinin vielleicht die Löslichkeit des Cinchonins in Aether würden befördern können, ward also nicht bestätigt.

Dass die Menge des erhaltenen Chinins mit der gebrauchten ganz übereinstimmte, ist zufällig, da auch die mit Aether geschüttelte Flüssig-

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, S. 278.

keit etwas davon zurückhält und stets eine geringe Menge Cinchonin beigemengt sein muss.

b. Eben so wie beim vorigen Versuche wurden 20 Gramm vollständig ausgezogene Rinde innig vermischt mit:

0,486 Gramm bei 100⁰ getrockneten Chinins
und 0,779 « « « « Cinchonins.

1,265 Gramm = Gesammtbetrag der Alkaloïde.

Nach dem Ausziehen mit 160 CC. der verdünnten Salzsäure wurden beim Verdrängen 300 CC. Flüssigkeit getrennt aufgefangen und verarbeitet.

Aus der alkoholischen Lösung wurden erhalten . 0,789 Gramm Basen; durch Schütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Aether . . . . 0,106 Gramm.

Durch weiteres Auslaugen der Rinde wurden noch erhalten 2500 CC. Flüssigkeit (die Reaction mit Chlor und Ammoniak hörte da auf), worin 0,18 Gramm Chinin, da die Flüssigkeit bis zu 4500 CC. verdünnt werden konnte, um in der Stärke der Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak mit der $^1/_{25000}$ enthaltenden Lösung übereinzustimmen.

Von den gemischten 0,895 Gramm Alkaloïden waren in dem gebrauchten Aether löslich: 0,19 Gramm.

Wegen der grossen Menge Cinchonin war es jedoch nicht möglich, die ätherische Lösung mit der nöthigen Genauigkeit ganz abzuscheiden. Die durch Fällung erhaltenen 0,7 Gramm, welche Cinchonin sein sollten, waren noch chininhaltig.

Die Methode de Vrij's hatte also einen Verlust von 0,476 Gramm = reichlich 37 Proc. zur Folge gehabt, wovon 8 Proc. in der wässerigen Flüssigkeit und reichlich 29 Proc. in der Rinde zurückgeblieben waren.

Da die ganze Menge Basen . . . . . . 1,265 Gramm betrug
und direct erhalten waren . . . . 0,895 «

so mussten also in der Rinde noch . . . . . . 0,370 «
Alkaloïde vorhanden sein, worin . . . . . . 0,180 «

Chinin; die übrigen . . . . 0,190 «
mussten also Cinchonin sein; von dieser Basis
wurden in unreinem Zustand erhalten . . . . . 0,700 «

zusammen . . . 0,890 «

Da nun gebraucht waren	0,779	Gramm
so musste also der Chiningehalt des unreinen Cinchonins betragen	0,111	«
Fügt man dazu das durch die Bestimmung gefundene Chinin, nämlich	0,370	«
so wird erhalten	0,481	«
während angewandt wurden	0,486	«

Ob hier die grössere Menge Cinchonin die Löslichkeit des Chinins in Aether wirklich vermindert hat, wage ich nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Für wahrscheinlicher halte ich die Erklärung, dass das auf der Grenzscheide der beiden Flüssigkeiten in grosser Menge vorhandene flockige Präcipitat von Cinchonin die unvollkommene Abscheidung der Chininlösung verursacht hat.

Beide Versuche haben ferner gelehrt, dass nach dem ersten Ausziehen mit dem salzsäurehaltigen Wasser erst dann merkliche Mengen von Cinchonin durch die Rinde zurückgehalten werden, wenn von diesem Alkaloïd eine relativ grosse Menge vorhanden ist.

5) Nimmt der beim Schütteln der wässerigen Flüssigkeit verwandte Aether auch etwas von den Stoffen auf, welche ausser den Bestandtheilen der China in Berührung damit sind?

Das aus der alkalischen wässerigen Lösung durch Schütteln mit Aether erhaltene Chinin enthielt in einzelnen Fällen merkliche Spuren von unorganischen Bestandtheilen, deren Gewicht durch gelindes Glühen bestimmt und, wo diess nöthig, in Rechnung gebracht wurde. Durch die qualitative Untersuchung ward bewiesen, dass diese unorganischen Bestandtheile neben Natriumcarbonat namentlich Chlornatrium enthielten.

Der Ursprung dieser Salze konnte ein zweifacher sein, entweder Folge einer geringen Löslichkeit in Aether oder mechanische Mitführung der wässerigen Flüssigkeit bei Abscheidung der ätherischen Chininlösung.

Um in dieser Hinsicht Sicherheit zu erlangen, wurden 150 CC. der verdünnten Salzsäure (4 Proc.) mit 6 CC. Natronlauge (1,34) vermischt und dreimal mit 15 CC. Aether geschüttelt, da die erst zugesetzten 15 CC. fast ganz im Wasser aufgelöst worden waren. Nach Abscheidung und Verdampfung blieben zurück 0,003 Gramm; der Rückstand reagirte alkalisch, enthielt Chlornatrium und Natriumhydroxyd.

Als jedoch 30 CC. von Aether, der bei 12⁰ mit trocknem Chlornatrium geschüttelt und einige Zeit in Berührung gewesen war, verdampft wurden, blieb keine wägbare Menge zurück. Es ist also wahrscheinlich, dass die 3 Milligramm zurückgebliebener fester Bestandtheile in einer Spur mechanisch mitgeführter wässeriger Flüssigkeit enthalten waren.

Ueberdiess war diese Menge so gering, dass dadurch auf das Endergebniss kein merklicher Einfluss ausgeübt werden konnte.

6) Wie lange muss man mit verdünnter Salzsäure ausziehen, um mit Kaliumquecksilberjodid keine Reaction mehr zu erhalten, und kann die Empfindlichkeit dieses Reagens, in Verbindung mit dem Verhalten von Chlorwasser und Ammoniak, auch dazu dienen, um die Menge von Chinin und Cinchonin, wenn diese beiden neben einander in Lösung sind, zu bestimmen?

Bei der Prüfung von Rabourdin's Methode im Jahr 1865 *) wurden bei einem Versuche

	0,147	Gramm	Chinin
	0,055	«	Cinchonin und
	0,754	«	Chinidin,
zusammen	0,956	«	Alkaloïde mit 25 Gramm von Basen

befreitem, feinem Chinapulver vermischt und so lange mit Salzsäure von 4 Procent ausgezogen, bis 1500 CC. Flüssigkeit erhalten worden waren.

Die Auslaugung wurde damals nicht weiter fortgesetzt, weil, wie ich schrieb, «die Reaction mit Kaliumquecksilberjodid jetzt dieselbe blieb.» Im Ganzen waren 0,690 Gramm Alkaloïde erhalten worden, so dass der Verlust 0,266 Gramm betrug = reichlich 27 Proc. Bei Wiederholung dieses Versuchs mit derselben Menge Basen war das Resultat günstiger, da 0,136 Gramm verloren gingen = reichlich 14 Proc.

Aus diesen und anderen Versuchen zog ich im Jahr 1865 den Schluss, dass Salzsäure von 4 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur die in der Chinarinde vorhandenen Alkaloïde höchst mangelhaft in Lösung kommen lässt.

Ich wagte es nicht hinsichtlich des Zustandes, in welchem diese relativ grosse Menge von Basen zurückgehalten wurde, eine Vermuthung

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, S. 290.

zu äussern, hatte aber durch einen entscheidenden Versuch *) die Gewissheit erlangt, dass durch die angewandten Lösungs- und Fällungsmittel keine Zersetzung bewirkt worden war. Doch eine eigene Untersuchung in dieser Richtung (so endigte ich) würde vielleicht die richtige Antwort auf diese Frage geben können.

In den hier oben angeführten Untersuchungen ist die betreffende Antwort schon enthalten und hat sich hinlänglich ergeben, dass im Jahr 1865 die Auslaugung mit der verdünnten Salzsäure nicht lange genug fortgesetzt worden war. Als jene 1500 CC. Flüssigkeit abgeschieden waren, blieb die Reaction mit Jodkaliumquecksilber scheinbar dieselbe, und erst dann würde dieselbe vermuthlich gar nicht mehr wahrgenommen worden sein, wenn die Behandlung mit der Säure bis zu ungefähr 7000 CC. fortgesetzt worden wäre **). So weit wenigstens musste damit bei Versuch a. (Siehe S. 197) fortgefahren werden, wo 1,024 Gramm mit 10 Gramm Rinde vermischt waren ***). Hier wären die Umstände für die vollständige Ausziehung noch so viel günstiger als im Jahr 1865, wo beinahe dieselbe Menge Alkaloïd sich in 25 Gramm Rinde befand.

Es ist jedem Chemiker bekannt, wie schwer Blutkohle durch Behandlung mit Salzsäure von einer Spur Eisen zu befreien ist. Mit einer derartigen Erscheinung hat man es auch hier zu thun, und es ist vermuthlich nur Flächenwirkung der zurückbleibenden Holzfaser, die es zu Wege bringt, dass die ganze Menge des Alkaloïds äusserst langsam durch die verdünnte Säure entfernt wird.

Oben ist angegeben, dass man mit Kaliumquecksilberjodid noch $^1/_{500000}$ Chinin und Cinchonin, mit Chlorwasser und Ammoniak noch $^1/_{25000}$ Chinin ermitteln kann.

---

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, S. 292.

**) Dass die Trübung mit Kaliumquecksilberjodid wirklich noch immer durch Alkaloïde verursacht wurde, hat sich mir ergeben, als ich 100 CC. der zuletzt abgelaufenen Flüssigkeit (die in der Reaction ungefähr mit $^1/_{500000}$ Chinin übereinstimmten), worin also $^1/_{5000}$ Grm. Chinin sein konnte, bis auf 5 CC. eindampfte. Die Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak kam darauf sehr deutlich zum Vorschein und stimmte mit der von $^1/_{25000}$ Chinin überein. Da nun in 5 CC. $^1/_{5000}$ Grm. Alkaloïd vorhanden war, so enthielt die untersuchte Flüssigkeit in der That $^1/_{25000}$ Chinin.

***) Beim Kochen dieses durch verdünnte Salzsäure vollständig ausgezogenen Pulvers mit rauchender Salzsäure kam keine Spur von Alkaloïden mehr in Lösung, da Kaliumquecksilberjodid nicht die geringste Reaction hervorbrachte.

Es entstand die Frage, ob dieses Verhalten auch auf die quantitative Bestimmung der Basen würde angewandt werden können?

In dem sauren Auszug von Rinden, die nur Chinin und Cinchonin enthalten, würde man also erst zur Kenntniss des Chiningehalts gelangen können, indem man das Volumen Flüssigkeit mässe, welches in der Reaction mit Chlor und Ammoniak der Lösung von $^1/_{25000}$ gleichkäme; darauf würde man aus der Anzahl CC. Flüssigkeit, welche mit Jodkaliumquecksilber dieselbe Reaction wie $^1/_{500000}$ zeigten, auf die Gesammtmenge der Alkaloïde schliessen können. Würde dann von der Gesammtheit der Basen die gefundene Menge Chinin abgezogen, so würde die Differenz als Cinchonin in Rechnung gebracht werden können. Namentlich dann würde bei Beantwortung in bejahendem Sinne mit Nutzen Gebrauch hiervon gemacht werden können, wenn nur eine sehr geringe Menge Substanz vorhanden sein sollte, oder der untersuchte Pflanzentheil nur ein Minimum der genannten Basen enthielte.

Die zur Entscheidung dieser Sache angestellten Versuche lieferten kein hinlänglich günstiges Ergebniss. Die grosse Schwierigkeit bestand darin, dass nicht mit zureichender Sicherheit, auch nicht bei genauer Vergleichung mit den Lösungen der Basen in der genannten Menge, angegeben werden konnte, mit wie viel von der verdünnten Säure gerade verdünnt werden musste, um eine vollkommen gleiche Reaction zu bekommen.

Da nun dieser Versuch mit einer geringen Menge der ursprünglichen Flüssigkeit gemacht wurde, und das hiermit erhaltene Resultat auf die ganze Menge Flüssigkeit berechnet werden musste, so konnte es nicht fehlen, dass ein unbedeutender, bei der eigentlichen Bestimmung gemachter Fehler durch Multiplication nach Verhältniss grösser und beträchtlich werden musste.

Nur dann wird man beide Reactionen zu dem gewünschten Zwecke benutzen können, wenn die ganze Menge Flüssigkeit verdünnt wird, und der Fehler sich auf den bei der directen Bestimmung gemachten beschränkt.

Obige Untersuchungen führen also zu folgenden Schlüssen:

1) Es sind keine stichhaltigen Gründe angeführt worden, um die Berechtigung meiner im Jahr 1865 erhaltenen Resultate zu bestreiten;

2) die abgeänderte Methode de Vrij's zur Bestimmung der Ge-

sammtmenge der in der Chinarinde enthaltenen Basen liefert nur ungefähr $^2/_3$ der wirklich darin vorhandenen Alkaloïde.

Erst dann, wenn die alkalische wässerige Flüssigkeit, aus welcher die Chinaalkaloïde gefällt sind, mit Aether geschüttelt und das Ausziehen mit der verdünnten Salzsäure weiter und hinlänglich fortgesetzt worden ist, kann man Vertrauen verdienende Resultate erlangen;

3) auf dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft ist keine solche Trennung der Chinaalkaloïde möglich, dass annähernd richtige Resultate erhalten werden können, selbst nicht, wenn mindestens 1 Gramm der gemischten Alkaloïde der Untersuchung unterworfen wird. Nur in manchen Fällen kann die Kenntniss der in einem bestimmten Volumen Aether löslichen frisch gefällten Basen von Werth sein;

4) Angaben hinsichtlich der speciellen Zusammensetzung von Chinarinden bis selbst zu Tausendstel-Procenten Chinin, Cinchonin und Chinidin kann kein Vertrauen geschenkt werden;

5) die Hauptursache der bei Analysen derselben Chinarinde von verschiedenen Chemikern erhaltenen abweichenden Resultate ist wohl in der bei diesen Bestimmungen befolgten Methode zu suchen.

Leeuwarden, Januar 1870.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten.

Von

K. Birnbaum und C. Chojnacki.

Die Schwierigkeit bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den natürlich vorkommenden Calciumphosphaten liegt namentlich in dem Gehalte derselben an Eisenoxyd und Thonerde. Wiederholt ist freilich die Bestimmung der Phosphorsäure neben Eisen und Aluminium Gegenstand von eingehenden Untersuchungen gewesen, aber doch fehlt es bisher an einer genauen Methode, die eine solche Bestimmung in so kurzer Zeit durchzuführen erlaubt, wie es die Praxis verlangt.

Jn der Praxis sind namentlich drei Methoden üblich zur Bestimmung der Phosphorsäure neben Eisenoxyd und Thonerde.

1. Die Methode von Sonnenschein unter Anwendung von Ammoniummolybdat. Fresenius*) hat für diesen Weg der Phosphorsäurebe-

*) Diese Zeitschrift III 446 und VI 408.

stimmung so bestimmte Vorschriften gegeben, dass es leicht ist nach ihm genaue und übereinstimmende Resultate zu erhalten. Bei der nachfolgenden Untersuchung haben wir deshalb die nach Fresenius Vorschrift mit Molybdänsäure erhaltenen Zahlen immer als maassgebend angenommen. Dabei wollen wir aber von vorn herein bemerken, dass wir die Phosphorsäure nie als Magnesiapyrophosphat gewogen, sondern dass wir ihre Menge immer durch Titration mit Uranlösung bestimmt haben. Wir benutzten dazu Lösung von Uranacetat, von der 1 CC. 0,0025 Grm. $P_2\Theta_5$ entsprach, und verfuhren ganz nach der Vorschrift, welche Kubel in der neuesten Auflage von Graham-Otto's Lehrbuch *) gegeben hat. Leider erfordert die hier besprochene Methode zu viel Zeit. Die Abscheidung des Ammoniumphosphormolybdats und des Ammonium-Magnesiumphosphates verlangt wenigstens 36 Stunden, eine Zeit, die die Praxis häufig nicht gewähren kann.

2. An der Lahn ist es üblich die Phosphorite mit verdünnter Schwefelsäure aufzuschliessen, die Lösung mit Citronensäure zu versetzen, dann durch Zusatz von Natriumacetat essigsauer zu machen und nun die Phosphorsäure direct mit Uran zu titriren. Allerdings vermeidet man durch den Zusatz von Citronensäure ein Niederfallen von Eisenphosphat aus essigsaurer Lösung, welches bekanntlich auch bei Gegenwart von Uran stattfindet;**) aber eine essigsaure, Citronensäure enthaltende Lösung von Eisenphosphat gibt nur nach langem Kochen mit Uranlösung eine Fällung von Uranphosphat. Ausserdem lässt die Abscheidung von Berlinerblau, welche bei der Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium eintritt, nie den Punkt genau erkennen, wann ein geringer Ueberschuss an Uranlösung zugesetzt ist. Bei der Analyse eines Phosphorites, der Eisenoxyd enthält, war diese Methode deshalb entschieden verworfen worden.

3. Bessere Resultate erzielt man in der Weise, dass man die salzsaure Lösung des Phosphorites mit Weinsäure versetzt, durch Ammoniak das Calciumphosphat niederschlägt, im Filtrat von demselben durch das Magnesiumgemisch die noch gelöste, an Eisen oder Aluminium gebundene Phosphorsäure fällt, den zuerst erhaltenen Calciumniederschlag mit dem Ammonium-Magnesiumphosphat vereinigt in Salzsäure auflöst, die Lösung essigsauer macht und nun mit Uran titrirt. Aber auch diese Methode ist im Princip nicht richtig, sie gibt nur deshalb annähernd genaue Re-

*) 4. Aufl. II 2. pag. 565.

**) Diese Zeitschrift VIII 116.

sultate, weil die natürlichen Phosphorite wenig Eisenphosphat zu enthalten pflegen. Es ist bekannt, dass aus einer salzsauren Lösung von Aluminiumphosphat in obiger Weise die Phosphorsäure nicht genau gefällt werden kann. *) In einem künstlich dargestellten Eisenoxydphosphat, in dem wir mit Molybdänsäure 37,74 p. C. $P_2\Theta_5$ gefunden hatten, fanden wir nach der erwähnten Methode nie mehr als 34—35 p. C. Wenn also das natürliche Phosphat einigermaassen bedeutende Mengen von Eisenoxyd enthält, können die Resultate nicht genau ausfallen.

Wiederholt ist es nun versucht worden, die Phosphate von schweren Metallen zu benutzen zur Abscheidung von Phosphorsäure, namentlich hat ein Vorschlag von Chancel **), die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Nach ihm ist das Wismuthphosphat unlöslich in verdünnter Salpetersäure, er hat deshalb aus salpetersaurer Lösung des Phosphorites mit einer Lösung von Wismuthnitrat die Phosphorsäure niedergeschlagen und den Niederschlag gewogen. Von verschiedenen Seiten ist jedoch nachgewiesen ***), dass Chancel's Methode keine genauen Resultate gibt, weil mit dem Phosphat des Wismuths immer geringe Mengen von basischen Salzen niederfallen. Sucht man die Abscheidung derselben durch grösseren Zusatz von Salpetersäure zu verhindern, so bleibt Phosphorsäure in Lösung. Diese Methode von Chancel lässt sich aber sehr gut zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzen, wenn man nur davon absieht, den Wismuthniederschlag direct zu wägen. Die Fällung mit Wismuthnitrat kann nur dazu dienen die Phosphorsäure von Eisen, Aluminium und Calcium zu trennen, die Menge der Phosphorsäure aber muss nachher in dem Wismuthniederschlage bestimmt werden. Zu diesem Zwecke suchten wir aus der Fällung eine essigsaure Lösung der Phosphorsäure zu gewinnen, um wieder mit Uran titriren zu können. Zunächst lösten wir den Niederschlag in Salzsäure und versuchten durch Natriumacetat die Lösung essigsauer zu machen. Dabei aber wird das Wismuthphosphat wieder gefällt, es löst sich nicht in Essigsäure. Am einfachsten zersetzt man deshalb das Wismuthsalz durch Schwefelammonium und Essigsäure, filtrirt von dem Schwefelwismuth ab und titrirt nun mit Uran.

Um genaue Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, dass die Lösung des Phosphorites frei ist von Salzsäure und Schwefelsäure, dass sie so-

---

*) Knapp, diese Zeitschr. IV 151. Fresenius, diese Zeitschr. III 147.

**) Jahresbericht der Chemie 1860, 622.

***) Diese Zeitschrift IV 121.

wohl, als die Wismuthlösung möglichst wenig freie Salpetersäure enthält, und dass die Fällung aus sehr verdünnter Lösung vorgenommen wird. Wir schlagen zur Phosphorsäurebestimmung in Phosphoriten folgenden Weg vor:

2 Grm. des möglichst fein gepulverten Minerals übergiesst man mit 6—7 CC. chlorfreier Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., erwärmt das Gemisch etwa $^1/_2$ Stunde bis nahe zum Sieden, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat bringt man auf 500 CC. und nimmt zu jeder Bestimmung 100 CC., entsprechend 0,4 Grm. Phosphorit. Die 100 CC. der Lösung werden mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und heiss mit einer Lösung von Wismuthnitrat gefällt. Diese Lösung stellten wir nun her, indem wir Krystalle von Wismuthnitrat mit Wasser übergossen, dann möglichst genau so viel Salpetersäure zusetzten, dass bei fernerem Zufügen von Wasser keine Trübung entstand und endlich die Lösung mit Wasser so stark verdünnten. dass 1000 CC. 26 Grm. Wismuth enthielten. Wenn man die Fällung der Phosphorsäure in der Kälte vornimmt, setzt sich das Wismuthphosphat sehr schlecht ab und geht leicht durch das Filter, in der Siedhitze aber ist das Phosphat auch in der verdünnten Salpetersäure etwas löslich, man muss deshalb vor dem Filtriren vollständig erkalten lassen. Bei dem Erkalten wird der zuerst flockige Niederschlag krystallinisch und in dieser Form setzt er sich sehr gut ab. Man decantirt durch ein Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Die geringe auf das Filter gekommene Menge des Niederschlages löst man in einigen Tropfen Salzsäure und vereinigt diese Lösung mit dem im Becherglase gebliebenen Niederschlage. Dieser wird nun mit Ammoniak und Schwefelammonium übergossen und das Gemisch digerirt bis der Niederschlag ganz schwarz geworden ist. Dann wird die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert, einige Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, wenn die über ihm stehende Lösung ganz klar geworden ist. Die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff beseitigt man durch einige Tropfen Chlorwasser. In der essigsauren Lösung titrirt man schliesslich die Phosphorsäure mit Uran in gewöhnlicher Weise.

Beleganalysen:

1. Das oben erwähnte durch Fällung hergestellte Eisenphosphat gab

mit Molybdänsäure:	mit Wismuth:
37,74 p.C. P_2O_5,	37,69—37,80—37,70 p.C. P_2O_5.

2. Ein durch Fällung hergestelltes Calciumphosphat gab bei directer

Titration mit Uran:	mit Wismuth:
38,4 p. C. $P_2 \Theta_5$.	38,3—38, 8 p. C. $P_2 \Theta_5$.

3. Ein Aluminiumphosphat, auch durch Fällung gewonnen, gab

mit Molybdänsäure:	mit Wismuth:
24,4 p. C. $P_2 \Theta_5$.	24,2—24, 5 p. C. $P_2 \Theta_5$.

4. Phosphorit von Staffel bei Limburg a/L. gab

mit Molybdänsäure:	mit Wismuth:
34,45 p. C. $P_2 \Theta_5$.	34,4—34, 6 p. C. $P_2 \Theta_5$.

5. Navassaguano gab

mit Molybdänsäure:	mit Wismuth:
39,8 p. C. $P_2 \Theta_5$.	39,8 p. C. $P_2 \Theta_5$.

6. Phosphorit von Essersau bei Weilburg im Lahnthale, den Herr Gräser, Chemiker der Firma Victor Meyer u. Comp. in Limburg, zu untersuchen die Freundlichkeit hatte, gab

mit Molybdänsäure:	mit Wismuth:
28,5—28,4 p. C. $P_2 \Theta_5$.	28,5—28,3 p. C. $P_2 \Theta_5$.

Diese Daten zeigen, dass neben Eisenoxyd, Thonerde und Kalk die Phosphorsäure nach unserer Modification der Chancel'schen Methode mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt werden kann. Man kann recht gut mehrere Analysen zu gleicher Zeit machen und kann die Bestimmung in 5—6 Stunden ausführen. Fresenius schlug zur Zersetzung der Phosphorite vor, dieselben zuerst mit Salzsäure abzurauchen und nachher den Rückstand in Salpetersäure zu lösen. Bei einigen Analysen haben wir diesen Weg zum Aufschliessen der Phosphorite benutzt, jedoch mit der Vorsicht, dass wir die Masse wiederholt mit Salpetersäure abdampften, um jede Spur von Salzsäure aus der Lösung zu entfernen. Die nach dieser Methode der Aufschliessung erhaltenen Resultate weichen aber nicht merklich von denen ab, bei denen wir die Auflösung durch concentrirte Salpetersäure allein erzielten, es scheint uns vortheilhafter die Salzsäure bei der ursprünglichen Lösung ganz fortzulassen.

Carlsruhe, chem. Laborat. des Polytechnikums. Januar 1870.

Ueber quantitative Analyse der unlöslichen Jodide.

Von
Ed. Meusel.

Zerlegungen, welche für die Analyse der löslichen Jodide in Anwendung kommen, können nur in besonderen Fällen zur Bestimmung der unlöslichen Jodverbindungen benutzt werden.

So kann man nach Carius das Jod des Quecksilberjodids durch Umsetzung mit Silbernitrat ziemlich genau bestimmen, aber dasselbe Verfahren führt nicht zum Ziel beim Bleijodid oder bei Kupferjodür. Letzteres fällt nämlich gleichzeitig Silber, was nach meinen Versuchen nicht mit quantitativer Schärfe entzogen werden kann. (Wendet man dabei verdünnte, warme Salpetersäure an, so erleiden Theile des Jodsilbers Zersetzung und immer bleiben noch Spuren metallischen Silbers zurück.)

Auch Eisenchlorid kann nicht direct für die Analyse der unlöslichen Jodide Anwendung finden*), und ähnlichen Schwierigkeiten, wie sie die Bestimmung des Jods bietet, begegnet man bei der Ausscheidung der Metalle.

Ich bringe nun eine Methode in Vorschlag, die, einfach in der Ausführung, präcise Resultate gibt. Sie gestattet selbst Gemische unlöslicher Jodide zu analysiren und in derselben Menge Substanz, Metall und Jod quantitativ zu trennen.

Das Verfahren gründet sich auf die Löslichkeit des Quecksilber-, Blei- und Silber-Jodids, wie des Kupferjodürs in unterschwefligsaurem Natron. Am besten nimmt man ganz wenig Wasser und möglichst wenig des Natronsalzes; man operirt bei gewöhnlicher Temperatur. Schwefelammonium schlägt quantitativ aus solcher Lösung das Schwefelmetall nieder und alles Jod geht in Lösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und in entsprechender Weise zur Wägung vorbereitet; die Lösung wird mit Natronlauge eingedampft und der Rückstand in der Platinschale zur beginnenden Rothgluth erhitzt. Das unterschwefligsaure und das tetrathionsaure Natron werden dadurch zerstört, es bildet sich schwefligsaures Natron und Schwefelnatrium.

Diese Schmelze löse ich unter Anwendung von Wärme in wenig

*) Beim Quecksilberjodid z. B. wird dadurch nur die grössere Hälfte des Jods in Freiheit gesetzt.

Wasser und setze unter Abkühlen viel festes Eisenchlorid zu. Ein grosser Theil desselben wird verbraucht durch das gebildete schwefligsaure Salz, der Rest setzt das Jod in Freiheit, was dann überdestillirt wird und, in Jodkalium aufgefangen, leicht titrimetrisch bestimmt werden kann. Eine Hauptbedingung für das Gelingen besteht in der Anwesenheit von überschüssigem Eisenchlorid. Man erkennt diess leicht an der tiefbraunen Färbung, welche nach der Zersetzung im Reactionskolben verbleibt.

Als Belegzahlen dienen meine nachstehenden Resultate.*)

$Hg J^2$ 1,0402 Grm. gaben 0,5322 Hg S = 44,1 P. C. Hg
1,2228 Grm. gaben 0,625 Hg S = 44,06 P. C.
Berechnet = 44,12.

Eine kleine unwägbare Spur Hg S bleibt im Schwefelammonium gelöst; sie scheidet sich beim Verdampfen aus.

$Ag^2 J^2$ 0,914 Grm. gaben 0,484 $Ag^2 S$ = 46,1 P. C.
berechnet = 45,97 P. C.

$Pb J^2$ 1,5476 Grm. gaben 0,639 Pb S = 44,70 P. C.
berechnet = 44,93 P. C.

$Cu^2 J^2$ 0,7263 Grm. gaben 0,3001 $Cu^2 S$ = 32,99 P. C.
berechnet = 33,3 P. C.

Jodbestimmung:

0,6179 Grm. $Hg J^2$ bedurften nach quantitativer Abscheidung des Quecksilbers und in oben angegebener Weise weiter behandelt 27,2 CC. Normallösung von unterschwefligsaurem Natron. Es entspricht diess 55,9 P.C. Jod; berechnet wurden 55,88 P. C.

Breslau. Laboratorium des pharmaceutischen Instituts.

Nachweis des Kobalts vermittelst einer concentrirten Lösung von Schwefelcyannatrium.

Von

Schönn.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Schwefelcyannatrium einen Tropfen einer ziemlich concentrirten Kobaltlösung, so erhält man eine schön blau gefärbte Masse. Dieselbe besteht entweder sogleich oder beim freiwilligen Verdunsten aus langen, nadelförmigen, blauen Krystallen, wahrscheinlich von Schwefelcyankobalt, die in Wasser und Alkohol sehr

*) Hg = 200, — S = 32 etc.

leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Die Bildung dieser Verbindung lässt sich nun zum Nachweis des Kobalts benutzen. Ein Tropfen einer Lösung, die $^1/_2$ Milligramm Kobalt im Cubikcentimeter enthält, gibt mit concentrirter Schwefelcyannatriumlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur grünliche Färbung, beim Erwärmen wird die Masse jedoch bläulich. Der Tropfen enthält ungefähr $^1/_{30}$ Milligramm, und der Rückstand nach dem Abdampfen würde sich in der Löthrohrflamme mit Borax wohl nicht mehr behandeln lassen. Da es bei Anwendung des Schwefelcyannatriums als Reagens vor Allem auf Concentration der Lösung ankommt, würde man kleine Mengen stark verdünnter Kobaltlösung zweckmässig bis fast zur Trockne eindampfen, wobei sich manchmal schon blaue Ränder zeigen, dann das Reagens hinzufügen und erwärmen. Zwei Cubikcentimeter der obigen Lösung gaben schliesslich beim freiwilligen Verdunsten lange blaue Nadeln. Eisen, Zink, Mangan, Nickel wirken nicht störend, nur muss die Lösung vollkommen neutral sein, weil sonst einerseits schon das Eisenoxyd der gewöhnlich unreinen Säuren rothe, andererseits Nickel grüne Färbung hervorrufen würde.

Stettin, den 23. October 1869.

Ueber die Anwendung der Guajactinctur als Reagens.

Von

Schönn.

Da Guajactinctur als Reagens auf Blausäure, Chromsäure und Ozon Anwendung findet, dürften vielleicht folgende Thatsachen von einigem Interesse sein, da sie zeigen, dass diess Reagens Vorsicht verlangt. — Das nach Schönbein's Angabe hergestellte, mit verdünnter Kupfervitriollösung benetzte Guajacpapier wird auch in ammoniakhaltiger Luft gebläut, so dass A. Vogel nicht berechtigt war, aus diesem Verhalten auf Blausäuregehalt des Tabakrauchs zu schliessen. — In Bezug auf den Nachweis der Chromsäure durch diese Tinctur, möchte ich darauf aufmerksam machen, dass auch bei Gegenwart von Schwefelsäure (wie es die Vorschrift verlangt) Blaufärbung eintritt durch Eisenchlorid, Ferridcyankalium, Goldchlorid (vorübergehend aber schön), übermangansaures Kali, Molybdänsäure (vorübergehend), salpetersaures Kali (vorüber-

gehend, aber deutlich), salpetrigsaures Kali (bei richtigem Verhältniss bleibend und schön). —

Ausser durch auf irgend eine Weise entwickelten Sauerstoff und die bekannten Stoffe, welche Guajacharz oxydiren, wird es noch durch folgende Verbindungen gebläut: Antimonsaures Kali, fest, — kohlensauren Baryt, fest mit etwas Salzsäure, — essigsaures Blei, fest, — Chlorcalcium, fest, — Manganchlorür, — Nitroprussidkupfer, fest, — salpetersaures Quecksilberoxydul, — concentrirte Lösung von Schwefelcyannatrium. Bekannt ist, dass Kupfersalzlösungen noch bei starker Verdünnung Guajactinctur bläuen; Kupferchlorid äussert diese Wirkung auch in der stärksten Verdünnung.

Wendet man nun so stark verdünnte Kupfervitriollösung an, dass dieselbe für sich keine Wirkung äussert, so tritt diese Erscheinung sofort sehr schön ein bei Zusatz von Chlorammonium, Chlorbaryum, Bromammonium, Jodkalium, Cyankalium, Fluorammonium.

Stettin, den 19. November 1869.

Ueber die Oxydation des Brucins.*)

Von

Schönn.

Da ich aus Muspratt's Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe, 1868, IV. Bd., pag. 1073 sehe, dass Brucin noch jetzt als Reagens auf Salpetersäure und salpetrige Säure Anwendung findet, so dürfte vielleicht Folgendes von einigem Interesse sein. Die Rosafärbung, dann Gelbfärbung einer Auflösung von Brucin in concentrirter Schwefelsäure durch Salpetersäure oder salpetrige Säure ist nicht etwa, wie man meinen könnte, die Folge der Bildung einer Nitroverbindung, welche für die genannten Säuren charakteristisch wäre, sondern eine Oxydationserscheinung, die auch hervorgerufen werden kann durch Chlorwasser, Wasserstoffsuperoxyd, sehr verdünntes chlorsaures Kali, sehr verdünnte Chromsäure oder chromsaures Kali, verdünntes unterchlorigsaures Natron, Ferridcyankalium,

*) Diese Notiz gelangte in meine Hand bevor das die Mittheilung des Herrn Dr. Luck auf S. 406 enthaltende Doppel-Schlusshefte des 8. Bandes (1869) dieser Zeitschr. zur Versendung gekommen war. Die erste Erwähnung des fraglichen Gegenstandes ist in der 13. Aufl. meiner Anl. zur qualit. Analyse S. 251 gemacht worden auf Grund der schon im Sommer 1869 in meiner Hand befindlichen Arbeit des Herrn Dr. Luck. R. F.

Platinchlorid; natürlich auch in fester Form. Lässt man auf einige Tropfen Brucinlösung einen Tropfen Kupferchlorid fallen, so ensteht ausser dem durch die Schwefelsäure hervorgerufenen gelben Rande Rosafärbung. Mit Goldchlorid und Eisenchlorid gelingt es nur bei Innehaltung bestimmter Mengenverhältnisse. Dass es sich hier um eine Oxydation handelt, wird noch wahrscheinlicher aus dem Umstande, dass Zinnchlorür mit etwas Salzsäure Entfärbung hervorruft (bei Platinchlorid natürlich nicht).

Stettin, den 23. Januar 1870.

Verhalten des Kupfervitriol enthaltenden Jodkaliumstärkekleisters gegen Cyan-, Chlor-, Brom-, Fluorsalze und Wasserstoffsuperoxyd.

Von

Schönn.

Versetzt man wässerigen Jodkaliumstärkekleister mit so wenig Kupfervitriol, dass kein Jod ausgeschieden wird, so geschieht diess nach Schönbein, sobald man Blausäure oder Cyankalium hinzufügt. — Aber nicht blos Cyan verdrängt bei Gegenwart von Kupfersalz das Jod aus seiner Verbindung, sondern auch Chlor- und Bromsalze. Concentrirte Lösungen von Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorkalium, Bromammonium bringen, wenn nicht augenblicklich, so doch nach kurzer Zeit dieselbe Erscheinung hervor. Bei geringeren Mengen der letzteren Salze muss man der Reaction längere Zeit gönnen. — Da Jod aus seiner Verbindung ausgeschieden wird, muss stets eine Oxydation des Kaliums, Natriums oder Ammoniums vor sich gehen und zwar auf Kosten des Kupfersalzes. Setzt man also eine reducirende Substanz zu, z. B. Zinnchlorür oder besser schwefelsaures Eisenoxydul, so tritt die Ausscheidung in keinem Falle ein.

Fluorammonium und Fluorkalium verdrängen das Jod nicht, und irgend erhebliche Mengen dieser Salze verhindern sogar die Reaction der Cyan-, Chlor- und Bromsalze.

Wasserstoffsuperoxyd bewirkt ebenfalls augenblickliche Bläuung des Kupfervitriol enthaltenden Jodkaliumstärkekleisters. — Man vergleiche den Schluss des Aufsatzes: Ueber die Anwendung der Guajactinctur als Reagens.

Stettin, den 10. März 1870.

Verbesserter Bunsen'scher Regulator zur Erzielung constanter Temperaturen mittelst Leuchtgases.

Von
Th. Schorer.

So einfach und zweckmässig der Bunsen'sche, verbesserte Kemp'sche Regulator auch sein mag, so hat derselbe doch den grossen Uebelstand, dass eine beträchtliche Zeit darüber hingeht, ehe das Quecksilber die Lufttemperatur des Trockenapparats annimmt, weil das Quantum desselben bedeutend ist. Die Folge davon ist, dass das Luftgefäss im Quecksilber die Temperatur auch nur sehr langsam annimmt, wodurch ein präciser Abschluss des Leuchtgases bei eintretender Temperaturerhöhung verhindert wird. Das Umgekehrte findet bei einer Temperaturerniedrigung statt, wobei die grosse Menge Quecksilber die aufgenommene Wärme nicht so schnell abgeben kann. Diese Uebelstände sind bei dem auf Taf. II. abgebildeten Apparat beseitigt und wirkt derselbe zu meiner grössten Zufriedenheit.

Die Buchstaben a, a, a, a, a stellen die Aussenlinien des kupfernen Trockenkastens vor. In diesen ragt statt des Bunsen'schen Regulators ein leeres Reagensglas b, welches durch einen Kautschukstöpsel geschlossen ist. Auf dem Trockenapparat befindet sich ein hufeisenförmig gebogenes weites Glasrohr c, getragen von einer viereckigen Korkscheibe d. Der eine Schenkel des Rohrs ist ebenfalls durch einen Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen das Glasrohr f hindurchgeht und so das Rohr b mit c verbindet. In den anderen Schenkel des Rohres c taucht ganz wie beim Bunsen'schen Regulator das Gaszuleitungsrohr gg mit dem schmalen Spalt h, umgeben von dem Ableitungsrohr ii, ein. Das hufeisenförmige Rohr wird bis zu kk mit Quecksilber gefüllt. Die Schraube l ermöglicht ein geringeres oder tieferes Eintauchen des Zu- und Ableitungsrohrs. Die Wirkungsweise ist nun leicht zu ersehen. Sowie die Lufttemperatur des Kastens a steigt, dehnt sich die Luft im Rohr b aus und drückt auf das Quecksilber im Rohr c. Selbiges steigt im anderen Schenkel in die Höhe, verkleinert dadurch den Spalt h und vermindert somit, wie bekannt, den Gaszufluss. Der Apparat ist so empfindlich, dass man nur einen Augenblick die Thür von a zu öffnen braucht, um sofort eine grössere Flamme zu erhalten.

Zur Nachweisung der Salpetersäure.

Von

E. Reichardt.

Die Prüfung auf diese Säure oder auf salpetrige Säure, welche bei kleiner Menge gewöhnlich correspondirt, ist, wie die vielfach dahin einschlagenden Abhandlungen erweisen, von besonderer Wichtigkeit bei der Beurtheilung von Wasser als Trinkwasser oder für gesundheitspolizeiliche Zwecke und deshalb der Mangel einer genauen Prüfungsmethode bei sehr grosser Verdünnung um so fühlbarer.

Unbestreitbar gewährt die qualitative und quantitative Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser den sichersten Anhalt, äussere Einflüsse durch Infiltration oder Verwesung organischer Materien festzustellen.

Die zuletzt von Boettger besonders empfohlene Prüfung nach Braun*) mittelst schwefelsaurer Anilinlösung wurde deshalb von mir einem Vergleiche unterworfen mit der schon länger bekannten Reaction mit Brucin, welche neuerdings**) Kersting gleichfalls wieder hervorhob. Kersting gibt an, dass die Brucinreaction noch eintrete bei Gegenwart von $^1/_{100}$ Milligramm der Salpetersäure, was ich nur bestätigen kann; Braun spricht bei der Veröffentlichung der Anilinreaction von Spuren Salpetersäure, und Boettger verlangt den Salzrückstand eines Wassers und dergleichen. Beide Reactionen, nach Braun und nach Kersting, sollen mit circa 1 Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure u. s. w. ausgeführt werden. Die Nachprüfung ergab die Richtigkeit der Angaben, jedoch können beide Proben einfacher, und wenn ich mich so ausdrücken darf, auch präciser ausgeführt werden.

Mischt man eine Spur Salpetersäure oder eines salpetersauren Salzes mit circa 2 Tropfen schwefelsaurer Anilinlösung (nach Braun) und lässt dann einige — 2 bis 6 — Tropfen concentrirter Schwefelsäure einfallen, allmählich etwas bewegend, so tritt, oft schon bei dem Einfallen der Tropfen, die rothe bis blaurothe Färbung charakteristisch hervor und färbt beim Schütteln der Flüssigkeit dieselbe zuletzt violett, blau oder rothblau, je nach der Menge der Salpetersäure und der Verdünnung der Flüssigkeit.

---

*) Siehe diese Zeitschrift 1867, S. 71.

**) Diese Zeitschrift Bd. II, S. 403.

Aehnlich ausgeführt wird auch die Reaction mit Brucin weit genauer, wenn man $^1/_2$—1 Tropfen der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit oder die Spur des festen Körpers in ein Porzellanschälchen gibt, 1 — 2 Tropfen Brucinlösung zufügt und nun allmählich mehrere Tropfen concentrirter Schwefelsäure mittelst einer Pipette oder eines Tropfglases einfallen lässt. Bei 2—3—5 Tropfen Schwefelsäure tritt die charakteristische Färbung ein, bei den kleinsten Mengen Salpetersäure nur rosenfarben, bei grösseren immer entschiedener gefärbt, endlich treten im Inneren gelbe Nüancen auf, d. h. bei noch mehr Salpetersäure; in wenigen Minuten ist die Reaction beendet.

Es kam darauf an, die Verdünnung und Schärfe beider Reactionen zu vergleichen.

Bei Anwendung sog. Spuren Salpetersäure oder einer festen, salpetersäurehaltenden Substanz trat die Anilinreaction stets ein; bei Gebrauch von verdünnten Lösungen zeigte sich jedoch sehr bald die Grenze.

Die Lösung von 1 Theil Salpeter in 1000 Theilen Wasser reagirte mit Anilin nicht mehr, mit Brucin entstand diejenige Färbung, welche bei sehr viel Salpetersäure eintritt. Zehnfach verdünnt — Anilin natürlich ohne Reaction —, Brucin auf das deutlichste, wenn auch sehr entsprechend schwächer, weitere 10fache Verdünnung war noch gut zu erkennen.

Kersting trieb die Verdünnung auf 1 Th. NO^5 zu 100000, hier war 1 Th. KO,NO^5 auf 100000, oder circa 5 Th. NO^5 auf 1000000 Theile Wasser = der Grenzzahl, bis zu welcher Salpetersäure in dem Brunnen- oder Trinkwasser gestattet sein soll *).

Die Brucinreaction ist diesen Versuchen nach entschieden weit genauer und gestattet, so ausgeführt, den directen Nachweis, z. B. im Brunnenwasser, oder in jeder beliebigen Flüssigkeit bis auf eine nur wünschenswerthe Verdünnung.

Man nimmt demnach nur $^1/_2$ Tropfen des Wassers, etwa 1—2 Tropfen Brucinlösung, am besten in eine recht weisse Porzellanschale, und tröpfelt nun concentrirte Schwefelsäure ein. Bei stark salpetersäurehaltendem Wasser u. s. w. tritt die Reaction schon nach dem ersten Tropfen Schwefelsäure ein, zeigt sie sich nach Zusatz von circa 5 Tropfen nicht, so ist nur wenig oder gar keine Salpetersäure vorhanden.

---

*) Vergl. meine Beurtheilung des Trinkwassers. Jena 1869.

Für Trinkwasser würde die sogleich und lebhaft eintretende Reaction die directe Verwerfung vom gesundheitspolizeilichen Standpunkte ergeben. Natürlich müssen Brucinlösung, wie Schwefelsäure salpetersäurefrei sein und dürfen für sich gemengt die Reaction nicht ergeben. Chlorsäure reagirt sehr ähnlich, nur verschwindet die Färbung viel früher.

Zur Elementar-Analyse.

Von

Julius Löwe.

Von den verschiedenen in Vorschlag gebrachten Verfahrungsarten zur Bestimmung stickstofffreier organischer Substanzen auf ihre Elementverhältnisse verdient heute diejenige, welche auf einer Verbrennung der organischen Substanz in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas beruht, wo dieselbe überhaupt zulässig, von Seiten der Analytiker die grösste Beachtung und scheint deshalb ihre Anwendung in den Laboratorien auch mehr und mehr Eingang zu finden.

Im Principe ist das Verfahren der Elementar-Analyse durch Liebigs grosse Verdienste schon vor mehr als 30 Jahren festgestellt; allein mit dem Fortschritte der Wissenschaft erweitert sich der Kreis wissenschaftlicher Erfahrungen und somit auch die Erkenntniss für die Tragweite oft auch der kleinsten Fehlerquellen. So einfach das ganze Verfahren erscheint, immerhin hängt das Gelingen dieser Operationen von einem grossen Aufwand von Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit ab. Nach einigen Verbrennungen derselben Substanz, wenn nicht diesen Bedingungen Genüge geschehen, kann man leicht eine ganze Anzahl von Formeln aus dem Resultate ableiten und selbst bei der allergrössten Uebung fehlt es manchmal nicht bei Bestimmungen derselben Substanz an dem Auftreten scheinbar unerklärbarer Differenzen. Es ist deshalb begreiflich, dass der Analytiker bei Wahl der Methode nach dieser Seite hinneigt, wo die geringste Gefahr droht für aufsteigende Zweifel, denn nur der Neuerung wegen muss man nie nach Methoden haschen, die Analyse ist nur Mittel zum Zweck, sie soll uns Antwort auf eine gestellte Frage ertheilen und selbst die Einfachheit der Methode darf nie auf Kosten der Genauigkeit die Praevalenz erlangen.

Was die Methode der Verbrennung organischer Körper in Sauerstoffgas besonders schätzenswerth macht, das ist in der That die schnellere und leichtere Ausführbarkeit derselben, verbunden mit der Sicherheit der Erlangung des genauesten Resultates. Mit der Füllung eines geräumigen Gasometers mit Sauerstoffgas hat man sich Vorrath geschaffen für eine grosse Anzahl von Analysen und diese Füllung ist bei solchen Arbeiten die kleinste und am schnellsten ausführbare Operation, besonders wenn man das chlors. Kali vor dem Glühen mit frisch ausgeglühtem cap. mort. bis zur tiefen Zimmtfarbe vermischt und die das Gemisch fassende Retorte auf einem dünnen irdenen Deckel, der gleichsam den Beschlag für die Retorte ersetzen soll, ruhen lässt, so dass nur die strahlende Wärme die Zersetzung vollführt und das Entwickelungsgefäss bei langsamem Erkalten der Unterlage, für viele Operationen tauglich bleibt. Da das Kupferoxyd immer in der Verbrennungsröhre verharrt und das durch die Verbrennung aus ihm erzeugte Metall nach der Verbrennung des organischen Stoffes sich immer auf Kosten des anwesenden Sauerstoffs wieder oxydirt, so ist die Verbrennungsröhre, kurz nach der Operation, zu einer neuen Analyse vorbereitet, die Befürchtung ist ferner ausgeschlossen, dass sich das Kupferoxyd, wie bei früherer Mischung, mit Staubtheilchen aus der Luft vermischt, oder dass es aus letzterer Feuchtigkeit aufsaugt. Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, den Wasserstoff übereinstimmend mit einem hohen Grade von Genauigkeit zu ermitteln, wie dieses Resultat nach vielen Versuchen sich festgestellt hat. Ich gebe nun im Laufe dieser Mittheilung die Erfahrungen an, welche ich bei Anwendung dieser Methode innerhalb mehrerer Jahre gesammelt und gebe nur das, was sich wiederholt erprobt erwiesen und bestätigt hat. — Es ist der Kupferhammerschlag oder das aus ihm bereitete Oxyd vielfach zur Beschickung der Verbrennungsröhre in Vorschlag gebracht worden, ich muss hingegen gestehen, dass ich bei seiner Benutzung keine günstigen Resultate erlangt habe, sondern immer Differenzen in der Kohlenstoffmenge. Ich gebe auch gerne zu, dass ich vielleicht nicht in dem Besitze eines hinlänglich reinen Materials war, welches auch nie aus dem Kupfer des Handels zu erzielen ist; allein bei dieser vorliegenden Methode der Verbrennung, bei welcher man so wenig Kupferoxyd bedarf und nur eine einmalige Füllung der Röhre erforderlich ist, erscheint es mir nicht angebracht ein anderes Oxyd zu wählen, als das, welches die grösste Garantie der Reinheit bietet. Aus diesem Grunde nehme man wenige Lothe galvanisch niedergeschlagenes Kupfer, löse es in reinster Salpetersäure und bereite daraus

durch gutes Glühen die erforderliche Menge Oxyd. Zur Abschliessung des Kupferoxydes in der Verbrennungsröhre von dem Theile derselben, welcher zur Aufnahme des Platinschiffchens bestimmt ist, sowie am entgegengesetzten Ende von dem Theil, welcher frei bleiben soll, bediene ich mich statt der sonst zu diesem Zwecke üblichen Asbestpfropfen halbkugelförmiger, nicht zu engmaschiger Platinnetze, welche ihre convexe Flächen den Absorptions-Apparaten zukehren und in die leere Röhre mittelst eines ihren concaven Hohlraum ausfüllenden, massiven, langen Glasstabes eingeschoben werden, wodurch dieselben eine ebene Stellung erhalten und fest an die Wandungen der Verbrennungsröhre sich anlegen. Das Kupferoxyd, was mit ihnen zunächst in Berührung tritt, wird aus groben Stückchen gebildet, und auf diese das feinere Oxyd aufgefüllt. Damit ist ein Durchfallen des Oxydes vollständig verhindert, und die Oeffnungen der Platinnetze bleiben für die durchstreichenden Gase frei. Auf diese Füllung ist einige Sorgfalt zu verwenden, denn legt sich das Kupferoxyd zu fest und innig an die Platinnetze, so wird der Austritt für die durch die Verbrennung gebildeten Gase verhindert oder erschwert und damit ein Zurücktreten der Verbrennungsprodukte verursacht. Die Verbrennungsröhre selber besitzt die für diese Methode übliche Länge von 60 Cm., ihr Ende jedoch, welches mit den Absorptions-Apparaten in Verbindung steht, ist zu einer nicht zu dünnen und engen offenen Spitze ausgezogen und hat dem Ausgange nahe eine schwache Neigung. Mittelst eines kurzen auf sie geschobenen Kautschukstopfens kann sie in die Kugel eines eigens hiezu geformten Chlorcalcium-Apparates luftdicht eingelassen werden, ohne tiefer, als gerade in die Mitte der Kugel desselben zu reichen. Aus der beigefügten Fig. 4. ist die ganze Anordnung ersichtlich. Für diese Einrichtung lassen sich folgende Gründe geltend machen. Wenn man, wie bis jetzt üblich, den Chlorcalciumapparat mit der Verbrennungsröhre mittelst eines Stopfens von Kork oder besser Kautschuk verbindet, so befestigt man letzteren in der Verbrennungsröhre bei gewöhnlicher Temperatur. Sowie jedoch die Verbrennung im Gange und die Verbrennungsröhre bis zu diesem Verschlusse heiss wird und heiss

Fig. 4.

werden muss, damit sich das gebildete Wasser nicht innerhalb des Verbrennungsraumes sammelt oder verdichtet, sondern in die Verbindungsröhre des Chlorcalcium-Apparates abdampft, so ist man nicht mehr im Stande gerade wegen der Temperatur der Röhre den in seinem Lager locker gewordenen Stopfen in die durch die Wärme erweiterte Verbrennungsröhre für diese Temperatur wieder luftdicht einzulassen. Selbst die ganze Anordnung der Apparate liesse eine solche Manipulation nicht zu, ohne sich der Gefahr auszusetzen, den ganzen Verlauf der Operation zu stören. Es treten auf diese Art leicht Diffusionserscheinungen ins Spiel, welche ihren Einfluss jedoch weniger auf den Wasserstoff (Wasser) als auf den Kohlenstoff äussern. Bei angegebener Einrichtung ist dieses kaum zu fürchten, denn wird auch die Spitze der Röhre soweit in den Gasofen eingeschoben, dass sie sich stark erwärmt und ausdehnt in ihrem Lager, so wird sie den kurzen Kautschukstopfen, welcher die luftdichte Verbindung mit dem Chlorcalcium-Apparate herstellt, in Folge ihrer Volumvergrösserung, um so fester in seinen Verschluss pressen, wodurch während der Verbrennung eher eine Verdichtung des verbundenen Apparates als das Gegentheil erlangt wird. Es ist rathsam, den Kautschukstopfen, der die Verbrennungsröhre mit dem Chlorcalcium-Apparate verbindet, nur kurz zu wählen und die Spitze der Röhre so weit als thunlich in den Raum des Gasofens einzuschieben, damit kein Niederschlag des gebildeten Wassers gerade in der Gegend des Kautschukstopfens stattfindet, da dessen Verdampfung und Entfernung dann mit Schwierigkeiten verbunden ist. Der Spitze der Verbrennungsröhre eine schwache Neigung zu geben, hat den Zweck das gebildete und hier verdichtete Wasser besser zum Abfluss zu bringen. Man kann mit Hülfe einer gut glühenden dichten Sprengkohle, welche sich zu diesem Zwecke trefflich eignet, leicht durch Erwärmung der dünnwandigen Kugel des Chlorcalcium-Apparates die letzte Spur von Feuchtigkeit aus der Spitze des Verbrennungsrohres treiben. In die weite Kugel des Chlorcalcium-Apparates kann man selbst, der besseren Absorption wegen, einige kleine Stückchen Chlorcalcium bringen.

Ferner lässt sich auch bei diesem Apparate leicht die Anordnung treffen, dass man nur die kleinste Menge des gebildeten Wassers von Chlorcalcium aufsaugen lässt, die grösste hingegen in einem eigens hiezu innerhalb der Röhre aufgestellten Gläschen auffängt und dieses nach jeder Operation wechselt. Man schneidet nämlich bei a Fig. 4 die Kugel ab,

Fig. 5.

und steckt dieselbe mittelst eines gut schliessenden durchbohrten Kautschukstopfens in einen gewöhnlichen Chlorcalcium-Apparat, wodurch dieselbe Einrichtung erzielt ist, nur dass die aufgesteckte Kugel hier beweglich, dort hingegen fest ist*). Siehe Fig. 5. (Die Apparate sind durch Mechaniker Albert in Frankfurt a. M. zu beziehen.) Nach Beendigung der Analyse schliesst man die Kugelmündung des Chlorcalcium-Apparates mit einem gut schliessenden massiven Kautschukstopfen und das Ende der Verbrennungsröhre mit einem dickwandigen Kautschukröhrenstück, dessen anderes Ende in ein massives Glasstäbchen ausgeht. Auch lässt sich dieses durch eine geschlossene, mit kleinen Kalistückchen angefüllte Röhre ersetzen. Den Kali-Apparat füllt man mit einer Kalilauge, bereitet durch Auflösen von 1 Thl. festem Kalihydrat in 1 Thl. Wasser. Diese Stärke der Lauge hat sich bis jetzt stets bewährt, und sie bietet zugleich den grossen Vortheil, dass man eine grössere Anzahl von Analysen ohne frische Füllung bei gleich guter und vollkommener Absorption ausführen kann und immer eine Wägung spart, indem man unbesorgt die letzte Zahl zu Grunde legen kann. Es muss jedoch Sorge getragen sein, dass der Verschluss am Kali-Apparate durch dickwandige Röhrenstückchen von Kautschuk und eingefügte massive Stückchen von einem Glasstabe bis zum Aufsetzen der Röhre des Kali-Apparates stattfindet, damit die auslaufende Röhre des Kali-Apparates von dem umgeschmolzenen Ende des eingesteckten Glasstabes luftdicht abgeschlossen ist. Bei dieser Anordnung zeigte der Kali-Apparat nach 14 Tagen fast noch dasselbe Gewicht. Das im Handel vorkommende bessere Aetzkali enthält im Mittel 80 p. C. Kalihydrat und 1 Loth Aetzkali von diesem, womit der Kali-Apparat beschickt wird, ist im Stande 4,7 Grm. Kohlensäure zu absorbiren. Nimmt man die mittlere Menge der durch die Verbrennung erhaltenen Kohlensäure = 0,5 Grm. an, so könnte man denselben Apparat zur Absorption der Kohlensäure von mindestens 9 Verbrennungen benutzen. Bis zu diesem äussersten Punkte wird man aus Vorsicht allerdings nicht gehen, allein stellt man die durch die Verbrennungen erlangten Werthe der Kohlensäure in eine Reihe zusammen, so kann unbeschadet der Genauigkeit in

*) Zu dieser Anordnung lässt sich auch die abgeschnittene Kugel eines Saugrohrs verwenden.

der vollständigen Absorption die Additionssumme immer die Zahl 3—3,5 Grm. erreichen, welche Zahl etwa 6—7 Verbrennungen entspräche. Bis jetzt hat man zur Füllung des Kali-Apparates meist eine Lauge in Vorschlag gebracht, welche aus 1 Thl. festem Kalihydrat und 2 Thl. Wasser bereitet war, indem man geltend machte, dass eine Lauge von grösserer Concentration leicht schäume. Dieses ist jedoch bei Anwendung eines besseren Kalihydrats in dem Verhältnisse von 1 : 1 niemals der Fall, so oft die Mischung auch angefertigt wurde, und selbst eine Natronlauge schäumt bei mässiger Reinheit nicht, namentlich wenn sie frei ist von einem Gehalte an Kieselsäure und Thonerde. Die kleine Kugel des Kali-Apparates verbindet man am besten hier mit dem Chlorcalcium-Apparate, indem ja ein Zurücksteigen der Lauge in der Richtung der Chlorcalciumröhre nach der Operation nicht stattfindet, da man bei freiem Zutritt von Luft oder Sauerstoffgas arbeitet. Die grössere Kugel des Apparates trägt dann die Bestimmung, die aufsteigende Lauge während der Verbrennung zu fassen, durch welche Anordnung, bei nicht zu starker Füllung des Apparates, hinlänglich Raum für Bewegung der Lauge geboten ist, selbst wenn die Verbrennung einmal etwas stürmischer verlaufen sollte. Den Kali-, wie den Chlorcalcium-Apparat versieht man, wie allgemein jetzt üblich, mit kleinen Röhrchen, gefüllt mit Stückchen von Aezkali und Chlorcalcium, um das hier durchstreichende Sauerstoffgas, wie später die Luft vollständig abzutrocknen. Die Verbrennungsröhre selber lege ich während der Operation auf eine lange, aus einzelnen Stücken zusammengesetzte Thonrinne, wie dieselben jetzt Desaga allgemein mit dem Verbrennungsofen abgibt. Um einem Springen derselben bei schnellem Feuer vorzubeugen, lässt man sie am besten mit einzelnen feinen Oeffnungen der Länge nach versehen, so, dass eine Reihe links, eine andere rechts von der Verbrennungsröhre zu liegen kommt. Den oberen, noch freien Theil des Verbrennungsrohres bedeckt man ebenfalls mit undurchlöcherten Thonrinnen, welche sich, bei nicht zu weiter Verbrennungsröhre, meist gut schliessend auf die unteren Stücke aufsetzen, so, dass also fast die ganze Verbrennungsröhre in ein aus Thonrinnen zusammengesetztes Thonrohr zu liegen kommt und an keiner Stelle mit der freien Gasflamme in Berührung tritt, sondern nur durch Strahlung von der Thonmasse aus erwärmt wird. Diese Anordnung hat bis jetzt die besten Dienste geleistet, und kam es niemals vor, dass eine gut gekühlte Verbrennungsröhre während der Operation sprang, oder sich auch nur verzog. Die gegenwärtig in meinem Verbrennungsofen so eingelegte Verbrennungsröhre hat

bereits zu 30 Verbrennungen gedient und es liegt kein Grund zu fürchten vor, dass ihre Dienste sich nicht bis zur doppelten Zahl steigern. Der sich nach der Verbrennung nur langsam abkühlende Thon gestattet auch nur eine langsame Abkühlung der gedeckten Verbrennungsröhre und hierin liegt eine Garantie für deren Dauer, da ja auch die Anwärmung von allen Seiten gleichfalls nur allmählich erfolgt. Ebenso öffne ich bei Beginn, wie im Laufe der Operation, nicht alle Gashähne des Ofens, sondern überspringe immer einen derselben, da sich ergeben hat, dass die auf diese Art erzielte Temperatur völlig für dieses Verfahren ausreichend ist und eine Gasersparung gestattet; nur da, wo sich das Platinschiffchen der ganzen Länge nach bis zum Platinnetze befindet, gibt man alle Flammen, um hier durch das einströmende Sauerstoffgas bei völligem Glühen schon eine möglichst vollständige Verbrennung zu erzielen, damit das zunächst liegende Kupferoxyd nur zum kleinsten Theile reducirt und nach der Verbrennung der organischen Substanz ebenso leicht und schnell wieder oxydirt wird. Es ist durchaus unnöthig, das auf diese Art verdeckte Schiffchen von Platin beobachten zu können, um die vollständige Verbrennung der organischen Substanz zu verfolgen, denn bei einiger Uebung erkennt man die Beendigung der Operation schon mit grosser Zuverlässigkeit an dem regelmässigen Gange des in gleichen Intervallen durch die Apparate durchstreichenden Sauerstoffgases. Sie ist erreicht, sobald dieses durch die vor den Trockenröhren in einem eingeschalteten Kölbchen befindliche flüssige Kali- oder Natronlauge in demselben Takte, als durch die Länge des Kaliapparates wandert. Ferner darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Thonrinnen nicht weiter, als etwa 6—7 Cm. hinter das Platinschiffchen reichen, damit wenigstens 8—10 Cm. der Verbrennungsröhre von ihnen unbedeckt und frei bleiben, und dieses Ende derselben nebst dem zum Verschlusse dienenden Kautschukstopfen, sich kaum erwärmt und zu jeder Zeit während der Operation unbeschadet anzufassen ist. Das Platinschiffchen versieht man an seinem hinteren Theile mit einer feinen Oeffnung, in welche ein starker an beiden Enden umgebogener Platindraht, bevor man dasselbe in eine Verbrennungsröhre fest eingehakt wird. Durch diese Einrichtung [illegible]
in die Verbrennungsröhre immer schnell [illegible]
ration ebenso schnell entfernen [illegible]
so kurze Zeit als nur mög[illegible]
Berührung zu setzen. [illegible]
Platinschiffchen ist m[illegible]

dessen Durchbohrung eine weite Glasröhre geht, die mittelst einer sehr dickwandigen Kautschukröhre mit einem System von U-förmiggebogenen Glasröhren in Verbindung steht, die zum Trocknen des ja stets über Wasser stehenden Sauerstoffgases beschickt sind: mit feinen Stückchen festem Aetzkali, mit in conc. Schwefelsäure getränktem Bimsstein, ferner mit Chlorcalcium und wasserfreier Phosphorsäure. Wo die die Verbindung vermittelnden Röhren in die Kautschukstopfen und die letzteren in die mit den Trockensubstanzen gefüllten Röhren eingelassen sind, werden die Verbindungsstellen mit Hülfe eines Pinsels überzogen mit Gelatineauflösung, welche man bereitet durch erst kaltes Zusammenstellen von 1 Thl. Gelatine mit 3—4 Thl. Wasser. Sobald vollständige Quellung der Gelatine eingetreten, erwärmt man auf dem Wasserbade bis auf 30—36 ° C. und füllt mit dieser Auflösung die Fugen und Ränder aus. Da die Masse beim Erkalten gesteht und leicht austrocknet, so kann man mit 1—2maligem Auftragen einen luftdichten Verschluss erzielen, dem die Eigenschaft zukommt, fest und innig aufzusitzen. Nach der Verbrennung ist man genöthigt, das das ganze System erfüllende Sauerstoffgas mit trockener atmosphärischer Luft zu verdrängen. Dieses kann nun auf zweierlei Art ausgeführt werden, erstens indem man die Chlorcalciumröhre mit Einschaltung einer Trockenröhre mit einem Aspirator in Verbindung setzt und die eintretende Luft durch dessen Wasserausfluss regelt, oder indem man am entgegengesetzten Ende diese Verdrängung mit einem mit Luft gefüllten Gasometer bewerkstelligt. Letzterer Art gebe ich entschieden den Vorzug und zwar aus dem Grunde, weil die äussere Luft durch die ausfliessende innere Luft verdrängt wird, wenn auch nur die kleinste undichte Stelle in dem ganzen System vorhanden oder durch einen unvorhergesehenen Zwischenfall während der Operation entstanden ist. Bei dem ersteren Verfahren folgt die Luft da, wo sie den geringsten Widerstand zu überwinden hat und deshalb kann leicht hier nicht völlig getrocknete oder von Kohle[illegible] befreite äussere Luft zu den später zu wägenden Apparaten [illegible] Die Z[illegible] welcher die Ermittelung der Gewichtszunahm[illegible] [illegible]araten [illegible] geschehener Verbrennung und [illegible] durch Luft zu erfolgen [illegible] Chlorcalciumröhre zeig[illegible] nach einer [illegible] [illegible]uf von 6—8 [illegible] [illegible]igstens 2—3 [illegible] nicht Schwan-

kungen von 3—4 Mgrm. zu zeigen, welche oft das Resultat der Kohlenstoffmenge bis auf mehrere Zehntel p. C. beeinflussen. Diese Thatsache ist begreiflich, wenn man bedenkt, dass sich die Lauge durch die erhitzten durchstreichenden Gase erwärmt und sich zu dieser Grösse noch die Absorptionswärme der mit dem Kali in Verbindung getretenen Kohlensäure addirt. Die Concentration der Lauge verzögert die Abkühlung und bei völligem Verschlusse des Apparates stellt sich Gleichgewicht nur mittelst langsamer Strahlung durch die Glaswände ein.

Belege zu dem Aufsatz „Ueber die Anwendung des Glycerin-Kupferoxydes zur Bestimmung des Traubenzuckers."

Von

Julius Löwe.

Im Nachstehenden gebe ich einige analytische Belege zu meinem auf S. 20 ff. dieses Bandes mitgetheilten Aufsatze, welche erlangt wurden bei Anwendung der Glycerin-Kupferoxyd-Natronlösung. 1,1578 Grm. Rohrzucker, bei 100 ⁰ C. getrocknet, wurden mit 2 procent. Schwefelsäurelösung durch längeres Erwärmen im Wasserbade in Traubenzucker übergeführt und diese Auflösung auf 200 CC. verdünnt, entsprechend nun = 1,2179 Grm. Traubenzucker. Das nach der Reduction mit der Glycerin-Kupferoxyd Natronlösung erhaltene Kupferoxydul wurde gewogen. Es ist bei diesem Verfahren weniger eine Oxydation des Kupferoxyduls, bei nicht zu langem Stehen, zu befürchten, als ein zu hohes Resultat in Folge der Aufnahme von Salzen, namentlich von Kupferoxyd durch die Papiersubstanz des Filters, was man leicht erkennt, indem das Filter auch nach längerem Auswaschen mit warmem Wasser stets bläulich gefärbt ist (derselbe Fall findet statt bei Anwendung von weinsaurem Kupferoxyd-Natron). Man muss deshalb die Vorsicht gebrauchen, die nach der Reduction über dem ausgeschiedenen Kupferoxydul stehende blaue alkalische Lösung nicht auf das Filter zu geben, sondern erst zu decantiren, das Kupferoxydul mit einer 60 ⁰ C. heissen verdünnten Lösung von Natron und Glycerin aufzurühren, nach dem vollständigen Absitzen wieder abzugiessen und dieses 2—3mal zu wiederholen. Dann wäscht man das Filter mit

einer ganz verdünnten Lösung von Natron und Glycerin aus, sammelt zuletzt das Oxydul auf demselben, wäscht letzteres erst mit kaltem, dann mit Wasser von 60 ° C., verdrängt darauf die Feuchtigkeit durch Weingeist und trocknet bei 100 ° C.

	I.	II.	III.	IV.
Genommen =	25 CC.	50 CC.	50 CC.	50 CC.
Gefunden Cu_2O =	0,315 Grm.	0,629 Grm.	0,625 Grm.	0,631 Grm.
Entsp. Traubenz. =	0,1589 «	0,3173 «	0,320 «	0,318 «
In 200 CC.	1,2712 «	1,2692 «	1,280 «	1,272 «

Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniak- und Harnstoffverbindungen.

Von

W. Knop.

Vor ungefähr zehn Jahren (Chem. Centralblatt 1860, S. 244) habe ich zur Bestimmung des Ammoniaks ein Verfahren angegeben, welches darauf beruht, das Ammoniak mit Hülfe einer bromirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu zersetzen und das dabei entwickelte Stickgas zu messen. Zur Messung des Stickgases diente eine diesem Zweck angepasste U-Rohrvorrichtung (Azotometer *). Das ganze Verfahren hat sich in allen den Fällen, wo man nicht über 10 bis 25 Cubiccentimeter Stickgas zu entwickeln hat, bewährt **).

Schon damals zeigte es sich, dass die Flüssigkeit, welche zur Zersetzung des Ammoniaks dient, nicht ebenso gut brauchbar ist, wenn man grössere Mengen von Ammoniak, welche 40 bis 80 Cubiccentimeter Stickgas ausgeben, zu zersetzen und zu bestimmen beabsichtigt.

---

*) Ich habe von dem Instrument (Centralblatt 1860, S. 244) eine Abbildung gegeben. Dieselbe findet sich auch in Fresenius, Anleitung zur quantit. chem. Analyse, 5. Aufl., S. 879.

**) Nur Krocker und Dietrich geben, wie ich aus dem Jahresbericht der Chemie von 1864 ersehen habe, an, die Methode gebe zu wenig Stickstoff. Diese Behauptung ist unbegründet. Ich habe damals jede einzelne Versuchsreihe, bei der ich das Verfahren anwandte, durch Bestimmung des Ammoniaks in einer titrirten Salmiaklösung controlirt und immer sehr genaue Resultate erhalten. Ebenso berichten andere Chemiker.

Ich habe vor Kurzem gefunden, dass man jene Lösung durch die mit überschüssiger Base versetzte Lösung von unterbromigsaurem Baryt und unterbromigsaurem Natron ersetzen kann. Mit Hülfe des unterbromigsauren Natrons bestimmt man auch den Harnstoff, und zwar eben so leicht und sicher, wie das Ammoniak. Man bereitet die beiden Lösungen folgendermaassen:

Lösung von unterbromigsaurem Baryt. Man wirft 600 Gramm Barythydrat in 2 Liter Wasser und fügt darauf 100 Cubiccentimeter Brom hinzu und schüttelt. Darauf giesst man sogleich noch die vorher bereitete Lösung von 300 Grm. Barythydrat in 1 Liter heissem Wasser, nachdem dieselbe etwas abgekühlt worden, hinzu. Das Brom verschwindet sogleich und man erhält eine goldgelbe Lösung.

Die Lösung von unterbromigsaurem Natron erhält man, indem man 100 Grm. Natronhydrat in 250 Cub.-Centimeter Wasser löst, vollkommen kalt werden lässt, und der Lauge 25 CC. Brom beimischt.

Von der auf solche Weise bereiteten Lösung des unterbromigsauren Natrons reichen 50 CC., die man mit 200 CC. Wasser verdünnt hat, hin, um 130 bis 150 CC. Stickgas aus einer Salmiaklösung zu gewinnen. Entwickelt man bei Analysen nicht mehr als 15 bis 20 CC. Gas, so kann man mit ein und demselben Quantum Lauge 6 bis 7 Bestimmungen hinter einander machen und finden, ob bei der ersten ein Fehler durch Absorption von etwas Stickgas eingetreten ist oder nicht.

Die Fehlerquellen, mit welchen das Verfahren behaftet ist, entspringen im Wesentlichen aus folgenden Umständen.

Beim Verschliessen der Apparate bleibt zwischen dem Kautschukstöpsel und dem Spiegel der Flüssigkeit immer ein Quantum Luft, dessen Temperatur sich durch die Berührung mit der Flüssigkeit, in welcher die Reaction der unterbromigen Säure auf das Ammoniak stattfindet, ändert. Das ganze Verfahren verliert seine Bedeutung, wenn man nicht dafür Sorge getragen hat, dass dieses Quantum Luft klein ist, es soll höchstens 15 bis 20 CC. betragen.

Die Erwärmung, welche die Lauge bei der Einwirkung auf das Ammoniaksalz erfährt, beträgt für 250 CC. Flüssigkeit:

Wenn sich entwickeln	Grade Cels.
5—10 CC. Stickgas	0,1—0,2
10—20 „ „	1 — 2
20—40 „ „	2 — 3
40—80 „ „	4 — 6

Lässt man das Gas, das sich beim Zusammenschütteln der Lauge mit der Lösung des Ammoniaksalzes entwickelt, sogleich aus dem Zersetzungsgefäss in das Azotometer übertreten, so kann, wenn man nicht eine besondere Vorsichtsmaassregel dagegen trifft, leicht etwas Ammoniak mit fortgerissen werden; in solchem Falle gibt das Verfahren denn allerdings etwas zu wenig Stickgas. Bei meinen früheren Versuchen blieb deshalb das Zersetzungsgefäss so lange verschlossen, bis alles Ammoniak zersetzt war.

Der Fehler, der aus der Absorption des Stickgases entspringt, ist sehr klein und lässt sich leicht unschädlich machen. Die unterbromige Säure füllt offenbar den Raum, den das entwickelte Stickgas einnehmen könnte, ganz aus, wenn Lauge genug im Verhältniss zur Flüssigkeit im Zersetzungsgefäss vorhanden ist. Bei 50 CC. der Lösung in 250 CC. Wasser habe ich gar keine Absorption bemerken können. Bei der Verdünnung desselben Quantums Lauge mit 400 CC. Wasser, wird höchstens ein zwanzigstel Cubiccentimeter Stickgas vermisst, erst wenn ich 50 CC. der Lösung vom unterbromigsauren Natron mit 800 CC. frischem kohlensäurehaltigem und lufthaltigem Wasser mischte, trat ein Verlust ein, der 1,5 CC. bis 2 CC. betrug.

Wenn man ganz kleine Mengen Ammoniak in sehr grossen Quantitäten einer Flüssigkeit zersetzt, so sammeln sich die feinen Gastheilchen nicht schnell genug zu grösseren Bläschen an, um rasch emporsteigen zu können; in solchen Fällen mag man auch zu wenig Gas erhalten.

Endlich ist zu beachten, dass zur richtigen Berechnung der entwickelten Mengen Stickgas die Grade des Azotometers richtige Cubiccentimeter und die Gewichte richtige Grammgewichte sein müssen.

Vermeidet man die angedeuteten Fehler, so wird man von diesem Verfahren in sehr vielen Fällen Nutzen ziehen können.

Hat man nur 3 bis 5 Cubiccentimeter Stickgas zu entwickeln, so concentrire man die Lösung, aus der dieselben hervorgehen sollen, auf 20 bis 50 CC. und behandle sie in einem Gefäss, das im Ganzen nur 50 CC. Inhalt hat.

Bestimmt man Ammoniak- oder Harnstoffmengen von der Grösse, dass sie 10 bis 20 CC. Gas entwickeln, so kann die Gesammtflüssigkeit 200 bis 250 CC. betragen. Für Entwickelungen von 25 bis 80 CC. nehme man grössere Gefässe, solche von 300 bis 400 CC. Inhalt.

Ich habe im Laufe dieses Winters mehr als 100 Ackererden auf ihr Absorptionsvermögen für Ammoniak geprüft. Bei jedem einzelnen

Versuch blieben 50 Grm. Feinerde, gemengt mit 5 Grm. Kreide, zwei bis drei Tage mit 100 Cubiccentimeter einer Salmiaklösung stehen, welche von vorn herein so titrirt war, dass jedes Cubiccentimeter Lösung genau 1 Cubiccentimeter Stickgas von 0° und 76 Centimeter Barometerstand gab.

Nach beendigter Absorption decantirte ich 20 oder 40 Cubiccentimeter von der Flüssigkeit und bestimmte darin das Ammoniak wieder. Aus dem Verlust berechnet sich die Absorption für die ganzen 100 CC. Salmiaklösung.

Diese ganze Arbeit hat weniger Zeit in Anspruch genommen, als die Prüfung der Methode auf ihre Fehlerquellen.

Fig. 6.

Ich gebe nun die Beschreibung des Apparates, der bei meinen Versuchen gedient hat, und der Art und Weise, wie er gebraucht wurde, als ein Beispiel, wie man mit Vermeidung aller grösseren Fehler und mit Leichtigkeit eine Menge Ammoniakbestimmungen und Harnstoffbestimmungen in kurzer Zeit ausführen kann.

Das Gefäss, in welchem die bromirte Natronlauge auf die Stickstoffverbindung einwirkt, ist ein weithalsiges Glas A, Fig. 6, von 250 CC. Inhalt, dessen Mündung durch den Kautschukstöpsel B verschlossen werden kann. Derselbe ist in der Mitte durchbohrt. In die Durchbohrung ist ein Glasrohr C von 1,5 Centimeter Durchmesser eingefügt. Dasselbe ist etwa zwölf Centimeter lang, oben in eine Spitze ausgezogen und unterhalb der Spitze mit einem Hahn d versehen.

Man wählt nun noch eine Glasflasche E aus, die sich bequem in die Mündung des Zersetzungsgefässes einsenken lässt. Sie dient zur Aufnahme der bromirten Lauge, oder auch zur Aufnahme der Flüssigkeit, deren Gehalt an Ammoniak oder Harnstoff bestimmt werden soll. Die Mündung derselben ist oben schräg abgeschliffen. Auf die schräge

Mündung lässt sich mittelst Talgs eine runde oder ovale Glasscheibe G aufkitten, welche im Durchmesser einige Linien grösser sein muss als die Flasche selbst. An das Einsatzgefäss E hat man unten noch eine Schlinge F von Bindfaden angebracht. Diese dient dazu, das Einsatzgefäss nach der Füllung und Bedeckung mit der Platte G umgekehrt, d. h. die Mündung nach unten gerichtet, in das Zersetzungsgefäss hinemsenken zu können.

Bei der Operation bringt man mit der Pipette 20 oder 40 Cubiccentimeter der Salmiaklösung in den Einsatz E. Die schräge Mündung hat man vorher mit Talg bestrichen, ebenso die Unterseite der Platte G. Man füllt den Einsatz E bis zum Rand mit Wasser, wenn ihn die Lösung selbst nicht ganz ausfüllt, und drückt die Platte so auf den schrägen Rand, dass sie excentrisch auf denselben zu sitzen kommt. Darauf fasst man den Faden F, kehrt den Einsatz um, so dass die Mündung mit der Glasplatte G nach unten hängt, und senkt denselben in das Gefäss A hinab, in welches man vorher schon 50 CC. Lauge und die erforderliche Menge Wasser gegossen hat.

Die Flüssigkeitsmenge im Zersetzungsgefäss A soll so viel betragen, dass zwischen ihrem Spiegel und dem Kautschukstöpsel B, sobald derselbe in die Mündung fest eingedrückt worden, nicht mehr als 10—15 CC. Luft oder Zwischenraum Platz haben.

Beim Eindrücken des Stöpsels ist der Hahn d offen, die Luft entweicht also frei aus dem Gefäss nach aussen und nimmt deren Spannung an. Man setzt nun das Zersetzungsgefäss in einen Cylinder voll Wasser, der so hoch ist, dass das Wasser darin bis über den Hahn d reicht und lässt einige Minuten stehen, damit die Luft im Rohre C die Temperatur des Wassers annimmt. Dann steckt man die Spitze des Rohrs in den Kautschukschlauch des Azotometers, lässt den Hahn d offen und schüttelt, bis die Glasplatte G von der schrägen Mündung des Einsatzes E herabfällt und lässt nun die Einwirkung anfangs ruhig fortgehen. Hierbei steigen die ersten stürmisch sich entwickelnden Gasblasen im Einsatz E auf und durch diese einfache Vorkehrung ist verhütet, dass etwas Ammoniak mit aus dem Rohr C in das Azotometer übergehen kann.

Wenn die Gasentwickelung träge geworden, lässt man die Luft aus dem Einsatz E ganz vollständig heraus; dieses geschieht dadurch, dass man den Hahn d auf einen Augenblick schliesst, das ganze Gefäss A sammt Rohr C aus dem Wasser hebt und einmal umkehrt. Ist die Luft

aus E entlassen, so öffnet man den Hahn A sofort wieder und schüttelt das Gefäss einige Secunden, stellt es wieder in das Wasser und liest die Anzahl der erhaltenen Cubiccentimeter Gas am Azotometer ab, in dessen offenen Schenkel ein Thermometer eingesenkt worden ist, dessen Temperatur man notirt. Die Correction wegen der Aenderung des Barometerstandes wird man oft gar nicht nöthig haben. Die Correctur wegen der Temperatur ist natürlich immer unerlässlich.

Wenn man zu gleicher Zeit mit drei solchen Apparaten arbeitet, die entleerten Gefässe A, E und Kautschukstöpsel mit ihren Röhren C immer in ein Gefäss voll Wasser wirft und liegen lässt, das beinahe die Temperatur des Zimmers angenommen hat, so braucht man weiter keine besonderen Einrichtungen am Azotometer und kann recht gut in 15 Minuten zwei Ammoniakbestimmungen machen.

Den Harnstoffgehalt einer Lösung von reinem Harnstoff in Wasser habe ich ebenso genau erhalten, wie die Ammoniakgehalte von titrirten Ammoniaksalzlösungen.

Ob sich die Harnstoffmengen im Harn neben anderen Stickstoffverbindungen richtig bestimmen lassen, muss durch besondere Versuche ermittelt werden.

Es hat ein allgemeineres Interesse, zu erfahren, welche Stickstoffverbindungen bei der Behandlung mit unterbromigsaurem Natron ihren Stickstoff ganz oder theilweise ausgeben. Ich werde die Untersuchungen in dieser Richtung fortsetzen und auch auf die aus den Eiweisskörpern abgeleiteten Producte, über welche ich schon früher (Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. vom 4. Februar 1868) vorläufige Mittheilung gemacht habe, anwenden. Es ist mir gelungen, diese Producte von den schwefelweinsauren Salzen, die bei ihrer Darstellung entstehen, zu trennen, nachdem ich das Verfahren der Bereitung abgeändert habe. Ich stelle dieselben jetzt aus trocknen Eiweisskörpern dar, was den Vortheil darbietet, mit viel geringeren Mengen Schwefelsäure arbeiten zu können, als sie zur Lösung von frisch gefälltem Eiweiss nöthig sind.

Einstweilen sei hier nur bemerkt, dass die Hippursäure bei gewöhnlicher Temperatur kein Stickgas, die Harnsäure dagegen einen Theil von ihrem Stickstoffgehalt entwickelt, wenn man sie mit der bromirten Natronlösung behandelt. Erwärmt man Harnsäure mit dieser Lösung, so bekommt man ein Drittel vom ganzen Stickstoffgehalt. Dasselbe Resultat erhielt ich früher schon mit W. Wolf, als wir dieselbe Säure mit der bromirten, alkalisch gemachten Lösung von unterchlorigsaurem Natron

ersetzten. Die Producte, welche hierbei entstehen, sollen in Zukunft ebenso wie die bei der Zersetzung verschiedener Alkaloide auftretenden in meinem Laboratorium weiter untersucht werden.

Zur Behandlung von nichtflüchtigen Stickstoffverbindungen wende ich, statt des oben beschriebenen Zersetzungsgefässes, Glasflaschen an, in welche ich auf der Glashütte eine verticale Scheidewand von Glas habe einschmelzen lassen, welche je nach dem Zweck den inneren Raum derselben in zwei gleiche oder ungleiche Zellen theilt, von denen die eine zur Aufnahme der Stickstoffverbindung, die andere zur Aufnahme der bromirten Lauge dient.

Ueber das Verhalten ammoniakalischer Cobaltsalzlösungen gegen Ferridcyankalium.

Briefliche Mittheilung von

Dr. W. Gintl.

Mit Bezug auf die seinerzeit in dieser Zeitschr. 6. 227 mitgetheilte Reaction Skey's auf Cobaltsalze und anschliessend an die in derselben Zeitschrift 8. 207. enthaltene Mittheilung Tyro's über denselben Gegenstand, erlaube ich mir meine bezüglichen Beobachtungen über das Verhalten ammoniakal. Cobaltsalzlösungen gegen Ferridcyankalium mitzutheilen, die, wie ich glaube, eine Ergänzung der Kenntnisse über diesen Gegenstand zu liefern vermögen.

Wie ich bereits in meinen Beiträgen zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak (Sitzgsbrchte. d. k. Akademie der Wissenschaften Bd. LVII, II. Abth., März-Heft 1868) mitgetheilt habe, liefert Ferrocyankalium in, mit einem grösseren Ueberschusse von Ammon versetzten, Cobaltsalzlösungen Niederschläge, welche, wie aus den Analysen derselben, die Herr Fr. Czurda ausgeführt hat, hervorgeht, unter Umständen entweder die Verbindung $Fe Cy_3 Co_2 + 6 NH_3 + 9$ aq. oder eine solche von der Formel $Fe Cy_3 Co_2 + 4 NH_3 + 10$ aq. repräsentiren. Diese Niederschläge lösen sich nun, zumal bei Gegenwart eines Ammonüberschusses, wie ich gefunden habe, ziemlich leicht zu intensiv gelbroth gefärbten Flüssigkeiten auf. Es geht aus diesem Verhalten hervor, dass das Zustandekommen der Skey'schen Reaction nicht nur nicht an das Vorhandensein der von Skey bezeichneten Säuren, sondern auch nicht an das den von Tyro, als die Reaction gleichfalls zulassenden Säuren

gebunden ist, sondern die Reaction, wie ich auf Grund meiner Versuche glauben muss, ganz unabhängig von der Natur der in dem Cobaltsalze enthaltenen Säure, eintritt. Nachdem auch eine Lösung von frisch gefälltem CoO, HO in einem Ammon-Ueberschusse dieselbe Reaction zeigt, ist das um so weniger zweifelhaft. Die Reaction verdankt ihr Zustandekommen offenbar lediglich dem Umstande, dass das CoO der Cobaltoxydulsalze bei Gegenwart von Ammon leicht O aufnimmt und damit in eine der als Roseo-, Purpureo-, Fusco-, Luteo- u. d. m. Cobaltsalze bezeichneten Verbindungen des Co_2O_3 übergeht, eine Umwandlung, die dasselbe unzweifelhaft auch durch Einwirkung des oxydirend wirkenden Ferridcyankaliums, und da noch weit leichter, muss erleiden können. Wie aus der Betrachtung des Verhaltens der von mir dargestellten rosenrothen und der grünen Ferrocyan-Cobalt-Ammoniak-Verbindung gegen Ferridcyankalium sich schliessen liesse, könnte es Roseocobaltcyanid sein, welches hier entsteht, denn es ist:

$$FeCy_3Co_2 + 6NH_3 + aq. + FeCy_3Co_2 + 4NH_3 + aq. + 2(Fe_2Cy_6Ka_3)$$
$$= 2(Co_2Cy_3 + 5NH_3 + aq.) + 3(FeCy_3Ka_2) + 3(FeCy),$$

womit allerdings nicht mehr angedeutet werden will, als dass eine derartige Umsetzung thatsächlich möglich wäre.

Ich habe seinerzeit auf die Erforschung der Vorgänge, wie sie unter Einwirkung von Ferridcyankalium auf ammonhaltige Ferrocyanverbindungen des Cobalts statthaben, viel Zeit und Mühe verwendet, ohne indess zu einem positiven Resultate gelangt zu sein, woran zumal der Umstand Schuld trug, dass es mir nicht gelang, eine Methode zu finden, welche gestattet hätte, die durch Einwirkung des Ferridcyankaliums auf die betreffenden Cobaltverbindungen entstandenen Producte ohne ihren Bestand zu alteriren, von einander zu trennen.

Indess völlig ergebnisslos sind meine Versuche insofern nicht gewesen, als aus denselben (zu deren Aufnahme zunächst meine Vermuthung den Impuls gab, ob nicht auch das verschiedene Verhalten des Nickel-Ferrocyanürs gegenüber dem des Cobaltferrocyanürs, bei Gegenwart von Ammoniak und Ferridcyankalium eine Trennung des Cobalts vom Nickel möglich machte) für mich die Ueberzeugung hervorging, dass meine Vermuthung insoferne nicht zutreffe, als auf diese Weise nur unter bestimmten, schwer einzuhaltenden Bedingungen eine Trennung der beiden Metalle möglich sei, eine Trennung, die ich, da sie sonach ziemlich werthlos, zur Veröffentlichung nicht geeignet erachtet habe.

Prag, am 16. Januar 1870.

Ueber Wagen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.

Von
G. Westphal,
Mechaniker in Celle (Prov. Hannover).

Mit Figurentafel III.

Diese in 2 Grössen angefertigten Wagen, welche eine Modification der von Fr. Mohr angegebenen Wagen zur Bestimmung des spec. Gewichtes darstellen, haben vor den bekannten Aräometern den Vorzug, dass man mit denselben alle Flüssigkeiten, gleichviel ob sie schwerer oder leichter als Wasser sind, genau bis zur 3. Decimale bestimmen kann, während die Aräometer nur für jene oder für diese brauchbar sind.

Die Wagen (Fig. 1, Taf. III.) bestehen aus einem Stative, dem in das Lager desselben einzulegenden Balken, einem Senkkörper von Glas mit Thermometer und den Gewichten. Der Stativfuss F endigt nach oben in ein mit einer Pressschraube P versehenes Leitungsrohr L, worin sich das Obertheil mit einer Leitstange auf- und abschieben, sowie feststellen lässt. Das Obertheil, ein Bügel, trägt an einer Seite das Achsenlager H, auf der anderen in derselben Horizontale eine Spitze J, die als Nullpunkt für die Einstellung des Balkens beim Wägen dient. Ferner befindet sich am Obertheil ein Fangkloben K, der den Balken vor Aushebung aus dem Lager schützt.

Der Balken, ein ungleicharmiger Hebel, ist von Achse zu Achse in 10 Theile getheilt und läuft nach der entgegengesetzten Seite in ein Balancirungsgewicht aus, das mit einer Spitze versehen ist, die als Zunge dient. Oberhalb der Eintheilung sind Einkerbungen angebracht, um die in Reiterform mit einer Schneide gebildeten Gewichte A, B und C aufnehmen zu können.

Der Senkkörper ist entweder (für die kleine Wage Nro. 14 des Preis-Verzeichnisses) ein ganz kleines Thermometer von 40 Millimeter Länge und 5 Millimeter Durchmesser mit einer Marke für die Normaltemperatur, oder (bei den grösseren Wagen Nro. 15, 16 und 17) ein grösseres Thermometer von 80 Millim. Länge und 10 Millim. Durchm. mit Skale von mindestens + 5 bis + 25 ° Celsius. Am oberen Ende der Körper ist eine Platinoese eingeschmolzen, in die der Aufhängungsdraht

eingefügt und anderseits mit dem stärkeren Aufhängegliede m verbunden wird. Um den Draht beweglicher zu machen und dadurch vor Bruch zu schützen, ist derselbe nicht direct, sondern durch eine Doppeloese mit der eingeschmolzenen Platinoese verbunden. Diese Doppeloese und der Draht bilden ein Zwischenstück, das beim Zerbrechen des Drahtes durch ein neues von genau derselben Schwere leicht ersetzt werden, auch immer wieder nach den von jeder Wage gemachten genauen Notizen, ohne der Wage selbst zu bedürfen, nachgeliefert werden kann. Bei Einfügung eines neuen Zwischenstücks ist darauf zu achten, dass die Doppeloese sowohl wie die kleine Oese des Aufhängegliedes nur seitlich aufgebogen werden, weil sie sich nur so wieder genau schliessen lassen und das Aushaken des Drahtes verhüten. Das den Wagen 14, 16 und 17 beigegebene Zwischenstück wird die Aufbiegung veranschaulichen.

Die Gewichte sind so hergestellt, dass die beiden grössten A und A[1] gleich sind dem Gewichte des vom Körper verdrängten destillirten Wassers bei + 15 ° Celsius als Normaltemperatur. Das eine Gewicht A[1] ist zu einer Oese zusammengebogen und wird nur bei Bestimmung des specifischen Gewichtes schwererer Flüssigkeiten als Wasser in den Haken der Balken-Endachse zum Körper gehängt. Man hat dann 1,0.

Die anderen 3 Gewichte sind als Reiter gebildet und oben zu einer Schärfe abgefeilt, um mit dieser auf den tiefsten Punct der Kerben gehängt werden zu können. Die beiden Enden der Reiter sind als Haken gebogen, damit sie sich an einander hängen lassen, wenn dieselbe Stelle der Decimaltheilung wiederkehrt, z. B. 0,888. Die Schwere des Reiters B ist $^1/_{10}$ von A, die von C $^1/_{100}$ von A. A oder A[1] würde also das durch Eintauchen des Körpers in destillirtes Wasser von + 15 ° C gestörte Gleichgewicht wiederherstellen, wie das in Fig. 1. dargestellt ist. In eine der Kerben gehängt, wird A so viel Zehntel seines Gewichts anzeigen, wie die Ziffer der Kerbe zeigt. Ebenso Reiter B so viel Hundertel und C so viel Tausendtel.

Zum Gebrauch stelle man den Stativfuss auf einen möglichst horizontalen Tisch, lege den Balken mit seiner Mittelachse in das Lager und hänge den Thermometerkörper mit seinem Platin-Aufhängegliede in den Haken der Endachse. Der Balken wird jetzt im Gleichgewicht sein und seine Spitze der Spitze am Stativ gegenüberstehen. Ist das nicht der Fall, so ist der Tisch nicht horizontal und man verbessert den Fehler dadurch, dass man unter die eine oder andere Seite des Fusses ein Blatt Papier schiebt, wodurch die Stativspitze gehoben oder gesenkt wird.

Füllt man nun zum Versuch das Senkgefäss mit destillirtem Wasser von + 15° Celsius und senkt den Körper hinein, so wird das Gleichgewicht aufgehoben werden. Hängt man dann aber das Gewicht A^1 in den Haken des Balkens zum Körper, so wird das Gleichgewicht wiederhergestellt und man hat das Resultat 1,0. Fig. 1.

Hat man eine Flüssigkeit, die viel schwerer ist als Wasser, so benutzt man ausser A^1 zur Herstellung des Gleichgewichts noch die Reitergewichte A, B und C und verhängt diese nach Bedarf in den Kerben, bis die Ausgleichung gelingt. Fig. 2 und 3 sind Beispiele dazu.

Hat man eine Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, so entfernt man das Gewicht A^1 vom Haken des Balkens und stellt das Gleichgewicht nur durch Aufhängung der Reiter A, B und C in die geeignetsten Kerben her. Fig. 4, 5 und 6 geben Beispiele dazu. Wird, wie Fig. 4 zeigt, Reiter C überflüssig, weil mit B die völlige Herstellung des Gleichgewichts schon gelang, so tritt an seine Stelle eine Null wie hier 0,910.

Bei der Feinheit der Wagen lässt sich die 3. Decimale mit grosser Genauigkeit bestimmen und wenn die Flüssigkeit wenig adhärirt, wie z. B. Schwefelsäure, auch noch die 4. Decimale dadurch, dass man den Reiter C, wenn er z. B. auf 4 gehängt, noch ein wenig zu leicht, auf 5 aber zu schwer schiene, zwischen 4 und 5 auf den Balken verhängt, bis die völlige Herstellung des Gleichgewichtes gelungen ist und dann die Entfernung von 4 nach Zehnteln schätzt.

Die Drähte, an denen die Körper hängen, sind verhältnissmässig fein, so dass man annehmen könnte, ein Unterschied in der Einsenkungstiefe habe keinen Einfluss auf das Resultat der Gewichtsbestimmung. Eine grössere Veränderung dieser Tiefe ist indessen wohl merkbar und thut man immer gut, die bei der Justirung der Gewichte angewandte Einsenkungstiefe bei den folgenden Bestimmungen beizubehalten. Es wurde diese so fixirt, dass nicht allein die Drahtdrehung, sondern noch ein dieser Drehung gleich langes Stück einfachen Drahtes sich in der Flüssigkeit befand, wie in Fig. 1. Dieser Punkt lässt sich auch bei dem Versuch in destillirtem Wasser von 15° Celsius feststellen.

Die kleine Wage Nro. 14 wird mit Vortheil angewandt, wenn nur sehr geringe Mengen von Flüssigkeit vorhanden sind, wie das bei chemischen Analysen vielfach der Fall ist, oder auch für theure aetherische Oele, die man gleich im Standgefässe lässt und darin bestimmt, so dass

jeder Verlust durch Eingiessen in ein Senkgefäss vermieden wird. Für alle pharmaceutischen Zwecke, u. A. Bestimmung der Tincturen etc., wie auch für Mineralwasser-Bestimmungen, ist die grössere Wage (nament-lich Nro. 16) mehr zu empfehlen.

Praktische Vorschläge für die Führung wissenschaftlicher Zeitschriften.

Von

Dr. Mohr.

Wenn man viel mit Journal-Literatur zu schaffen hat, so findet man den Zeitverlust sehr schmerzlich, der aus einem unsicheren und falschen Citat entspringt. Diess kommt leider sehr häufig vor, da manche Journale dreierlei Titel zu einem Bande haben. Um hierin im allgemeinen Interesse und mit gegenseitiger Uebereinstimmung einen Nutzen zu stiften, versuche ich es die wünschenswerthen Berücksichtigungen hier vorschlagsweise zu besprechen.

1) Ein Journal soll nur einen Titel und jeder Band nur eine Zahl haben. Seitdem die überflüssige Sitte eingerissen ist «Neue Reihen» mit frisch anfangender Bändezahl zu geben, laufen eine Menge falscher Citate um.

Es haben z. B. die Annalen der Pharmacie von Bd. 33 an den neuen Titel «und Chemie» angenommen, und fangen mit dem 77. Band eine neue Reihe an, so dass jeder Band 2 Titel und 2 Bändezahlen hat. Daher ist eine Verwechslung möglich. Es hat sich nun die gute Gewohnheit eingebürgert dieses Journal von Anfang an mit dem Titel Annalen der Pharmacie und Chemie mit 1 und nicht mit 77 anfangend zu citiren. Es ist viel sicherer zu citiren A. d. Ph. u. Chem. Bd. 116, als etc. Neue Reihe Bd. 40. Ohnehin wird die neue Reihe doch alt, und dann müsste folgen «dritte Reihe» während die erste und zweite gar nicht als solche bezeichnet sind. Es wäre zweckmässig gewesen vom 77. Band an den Titel mit dem Zusatz «und Chemie» zu drucken aber keinen neuen Titel mit «Reihe» hinzuzufügen.

P o g g e n d o r f f macht alle 30 Bände eine «Neue Reihe». Die ersten 30 Bände haben natürlich keine Reihe, von 30 bis 60 heissen sie «Neue Reihe», von 61—90 dritte Reihe und so weiter. Es hat also jeder Band drei verschiedene Bändezahlen; Z. B. der Band 135 heisst: der ganzen Folge

(sed. Gilbert) 211. Band, oder 5. Reihe 15. Band, oder einfach 135. Band. Da nun Poggendorff's Annalen nur durch die mit 1 anfangende Bändezahl citirt werden, so sind die beiden anderen Titel nicht nur überflüssig, sondern schädlich, weil sie Verwechslungen möglich machen.

Die Art und Weise, wie hier falsche Citate entstehen, ist sehr einleuchtend. Man schlägt eines von den 3 Titelblättern in Poggendorff nach und findet 19. Band, übersieht aber dass oben steht «Vierte Reihe.» Nun sind aber jetzt schon vier Bände vorhanden, welche die Zahl 19 tragen, nämlich 19, 49, 79, 109 und bald wird auch der 5. Band mit 139 nachfolgen. Die citirte Stelle ist nur mit grosser Mühe und vielem Zeitverlust zu finden.

Derselbe Uebelstand findet sich auch bei den Comptes rendus, die schon eine Menge Reihen «Series» haben. Da man nun diese vielen Bezeichnungen nicht auf dem Rücken des Buches anbringen kann, so muss man immer erst Bände aufschlagen, um zu sehen, in welcher Region man sich befindet. Man soll also beim Citiren gar keine Wahl lassen, sondern nur eine Zahl geben, wie Dingler's polytechnisches Journal, welches niemals falsch citirt wird. Ueberhaupt sollte man das Wort «Neu» niemals in einem Titel gebrauchen.

2) Jede Seite soll in der Ueberschrift den Namen des Verfassers und kurz den Gegenstand enthalten, was man in der Officin des Druckers «lebendige Columnentitel» nennt.

Wenn man in einem Aufsatz liest und will den Anfang suchen, so muss man Blatt für Blatt umschlagen, um nicht unversehens in einen ganz anderen Aufsatz zu gerathen. Die Ueberschriften sind wie das Auge am Menschen. Es haben sie übrigens fast alle Zeitschriften, nur eine einzige bedeutende entbehrt sie zu ihrem grossen Nachtheil.

3) Bei einem Redactionswechsel soll nichts als der Namen geändert werden, Titel und Bändezahl aber sollen fortlaufen, insbesondere soll keine «Neue Reihe» anfangen.

4) Die Bände sollen nicht unter 500 bis 600 Seiten stark sein; es gibt sonst zu viele Register und man hat zu viel Platz mit Pappendeckel und Gold mit Einbinden verloren.

Ein sehr vortreffliches Journal mit dünnen Bänden misst jetzt 11 Fuss Länge, und darin stehen $2^1/_2$ Fuss massiver Pappendeckel mit einem Einband für 26 Thaler. Es könnten die Bände doppelt so dick

sein, wo dann die Hälfte Raum an Einband und Kosten erspart wäre und zugleich weniger, also bequemere Register existirten.

5) Die Monatsbezeichnung der Hefte ist zu vermeiden, weil ungebundene Hefte oft nach der Monatsnummer citirt werden, die beim Einbinden mit dem Umschlag wegfällt existirten.

6) Man soll nicht mit römischen Ziffern citiren, sondern immer nur mit arabischen. Bei den römischen Ziffern kann man leicht einen Rechenfehler machen, wodurch Ungenauigkeiten entstehen; auch kann der Citirende leicht einen Schreibfehler und der Factor einen Druckfehler übersehen haben. Wenn da steht Bd. CLXXXIX, so muss man beinahe Bleistift zur Hand nehmen, um zu finden, dass hier Bd. 189 gemeint ist, oder CXLVIII = Bd. 148, oder XCIX = 99.

Der Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie hat am Fusse der Seiten diese unbequeme Art zu citiren mit römischen Ziffern, während er in beiden Registerbänden die richtige Art angenommen hat, die Bändezahl durch eine grössere Ziffer arabischer Form zu bezeichnen. Man möge dies doch einfach im Hauptwerk annehmen.

7) Man soll niemals in Zahlen die Tausende und Millionen mit Kommas abstreichen, sondern nur die Decimalen. Man findet eine Menge Aufsätze, wo man durch diese Dienstfertigkeit des Setzers oder Autors ganz unsicher ist, ob man Decimalen oder ganze Zahlen vor sich hat, und wo in der That beides auf derselben Seite vorkommt.

8) Auf dem Umschlag soll für den Buchbinder genau angegeben sein, wie er die Kupfertafeln anzuheften habe, insbesondere zum Herausschlagen und sämmtlich ans Ende des Werkes; viel besser links vor den Titel. Es werden oft in späteren Heften Figuren citirt, die auf der Tafel im ersten Heft stehen. Sind diese nun am ersten Hefte eingebunden, so kann man sie gar nicht aufschlagen, ohne den Text zuzudecken, oder bei aufgeschlagenem Text die Rückseite der Tafel zu sehen. Ebenso sollen dem Buchbinder der Rückentitel und die Bandzahl abgekürzt angegeben werden.

9) Man soll niemals nach Jahrgängen, sondern nur nach Bänden citiren, weil ein Jahrgang immer mehrere Bände hat, und weil man neben der Bändezahl noch den Jahrgang auf den Rücken schreiben oder drucken muss.

Das Muster des correctesten Citirens bleibt immer der vortreffliche Gmelin. Nach dessen Vorbild schlagen wir vor gleichmässiges Citiren

überall einzuführen, so dass zu jedem Citat zwei Zahlen gehören, von denen die erste die Bändezahl, die zweite die Seitenzahl bedeutet, aber ohne die Worte Band und Seite. Sehr gut ist es die Bändezahl durch grösseren Druck auszuzeichnen.

Z. B.: Pogg. 26, 15 bedeutet Poggendorff's Annalen etc. 26. Band, Seite 15.

Ann. Chem. Pharm. bedeutet Annalen der Chemie und Pharmacie, von 1 anfangend zu citiren, niemals die neue Reihe.

Journ. prakt. Ch. = Journal für praktische Chemie, ebenfalls nur laufende Bändezahl.

Fresen. Ztschr. anal. Chem. hat glücklicher Weise noch keine Reihen, sondern nur eine Bändezahl, und sehr gute Register in jedem Bande.

Dingl. pol. J. = Dingler polytechnisches Journal hat nur eine Zahl.

Berzel. Jahresb. hat nur 30 Bände, die zugleich Jahrgänge sind, also einfach Bände zu citiren.

Jahresber. Fortschr. Chem. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften; hat leider keine Bändezahl im Werke, sondern nur Jahrgänge, dagegen in den Registerbänden hat es Bändezahl und keine Jahrgänge. Das letztere ist vorzuziehen. Man muss sich also seine Sammlung neben der Jahreszahl auch mit der Bändezahl äusserlich versehen, so dass 1848 der erste Band, 1868 der 19. Band ist. Der Jahresbericht hat schon so oft die Redaction gewechselt, dass darauf nicht geachtet werden kann.

Zur eigenen Bequemlichkeit lasse man sich auf dem Rücken der Bände die Bändezahl mit sehr grossen Ziffern (über ½ Zoll gross) drucken oder schreiben, und bezeichne die Registerbände (z. B. bei den Annalen der Chem. u. Pharm. jeden 4. Band, bei Poggendorff jeden 3. Band) mit einem rothen Papierchen am Fuss des Bandes, und einzelne Registerbände, welche nur Register enthalten, lasse man mit einer sehr abstechenden Farbe einbinden, damit man gleich mit dem Auge darauf falle. —

Es wäre sehr zu wünschen, dass alle Journale obige, auf die Bequemlichkeit des Lesers und selbst auf den Vortheil des Druckers hinzielende Winke möglichst bald in Wirklichkeit übergehen liessen. Poggendorff möge die lebendigen Columnentitel einführen, wie auch die An-

nalen der Chem. und Pharmacie sie erst vom 13. Bande an haben, ohne dass dieser Mangel an Uebereinstimmung Jemand genirt hätte, und alle Journale mögen die doppelten Titel und die zwiefache Bezeichnung mit Reihen einfach aufgeben, und jeden Band mit einem Titel und einer Bändezahl erscheinen lassen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Vergiftung mit einer Mischung von Morphin und Strychnin.

Von

C. Neubauer.

Im Laufe des Sommers 1869 kam in R. der seltene und interessante Fall einer Vergiftung mit einer Mischung von Strychnin und Morphin vor. Herr S. aus W. hatte das Gift angeblich in Constantinopel gekauft. Mann, Frau und Hund wurden damit vergiftet, aber nur letztere beiden starben, während der Mann mit dem Leben davon kam. Vor dem Untersuchungsrichter legte S. ein offenes Geständniss ab, er sei mit seiner Frau übereingekommen, Gift zu nehmen und letzteres sei eine Mischung von Morphin und Strychnin gewesen. Alle seine Aussagen wurden durch die gerichtliche wie chemische Untersuchung vollständig bestätigt. Bei der Analyse der Leichentheile, die in ziemlich frischem Zustande zur Untersuchung kamen, befolgte ich das von Otto in der dritten Aufl. seiner Anleitung zur Ermittelung der Gifte etc. beschriebene Verfahren, da dieses eine möglichst vollständige Trennung des Morphins und Strychnins in Aussicht stellte. Nach Otto soll man die in bekannter Weise erhaltene und durch Behandeln mit Aether gereinigte Alkaloïdsalz-Lösung mit Natronlauge so alkalisch machen, dass sie Curcumapapier lebhaft bräunt, theils um die Alkaloïde in Freiheit zu setzen, theils aber auch, um das etwa vorhandene Morphin durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen. Otto fährt dann fort: «Die alkalische Flüssigkeit schüttelt man nunmehr wiederum mit Aether. Die Alkaloïde, das Morphin ausgenommen, gehen in denselben über. Ich em-

pfehle die Alkaloïdsalz-Lösung, ehe man sie alkalisch macht, durch Erwärmen von dem Aether zu befreien, man ist dann sicherer, dass kein Morphin vom Aether gelöst wird. In der Flüssigkeit vorhandener Aether löst nämlich von dem Morphin bemerkbar auf, in dem Momente, wo das Alkaloïd frei wird.» — Indem ich genau die hier angegebene Vorsicht brauchte, gelangte ich dennoch zu ganz anderen Resultaten. Die ersten zwei Aether-Auszüge der alkalischen Alkaloïdlösung hinterliessen nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase harzige Ringe, der dritte ebenfalls, doch machten sich in der Mitte des Gläschens sehr vereinzelte, kleine, farblose Kryställchen bemerkbar. Der 4te, 5te und 6te Auszug dagegen lieferten ganz reine Krystalle, welche das ganze Uhrglas überzogen. Nach Otto hätte dieses Strychnin sein müssen, allein keine einzige der charakteristischen Reactionen dieses Alkaloïds trat ein, wohl aber zeigten sich die 3 letzten Krystallisationen sowohl bei der mikroskopischen wie chemischen Prüfung als das reinste Morphin. Leise Spuren der Krystalle genügten, um die bekannten Reactionen mit Eisenchlorid, sowie mit Jodsäure und Schwefelkohlenstoff aufs schönste zu zeigen.

Gleichzeitig aber auch brachte ich die zuerst von Fröhde *) angegebene Reaction auf Morphin, mit frisch bereiteter molybdänhaltiger Schwefelsäure, in Anwendung und hatte Gelegenheit mich nicht allein von der Eleganz, sondern auch von der hohen Empfindlichkeit derselben zu überzeugen. Strychnin liess sich in diesen letzten Krystallisationen schlechterdings nicht nachweisen; war es überhaupt vorhanden, so musste es in den 3 ersten Aetherauszügen, die nach dem Verdunsten harzähnliche Ringe zurückliessen, vorhanden sein. Diese zuerst harzig erscheinenden Rückstände hatten nach 2 Tagen ein mehr oder weniger strahlich krystallinisches Gefüge angenommen, zeigten aber die bekannte Strychnin-Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali nicht in genügender Reinheit. Ich vermuthete also hier ein Gemenge von Strychnin und Morphin und hatte mich nicht getäuscht. Die gesammten Rückstände wurden mit saurem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Aether wiederholt geschüttelt, darauf zur Austreibung der letzten Spuren von Aether längere Zeit erwärmt, nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf's Neue mit Aether ausgeschüttelt. Diesmal gab der erste und zweite Auszug eine schöne reine Krystallisation von Strych-

*) Diese Zeitschrift Bd. 5, p. 214; Bd. 8, p. 77 u. 105.

nin, während aus der mit Aether vollständig erschöpften Mutterlauge durch Amylalkohol noch nennenswerthe Mengen von Morphin ausgezogen werden konnten. Auch die erste Mutterlauge, die, wie oben angegeben, 6mal hintereinander mit erheblichen Mengen von Aether behandelt wurde, und 3 Uhrgläser voll reiner Morphinkrystalle geliefert hatte, trat an Amylalkohol noch erhebliche Mengen von Morphin ab, welches also im Verhältniss zum Strychnin in bedeutendem Ueberschuss in den Leichentheilen vorhanden war. Bei der Untersuchung der Leichentheile des Hundes, welche Herr Heinrich Fresenius unter meinen Augen ausführte, wurden ganz dieselben Erfahrungen gemacht, woraus also hervorgeht, dass man sich, selbst bei genauer Befolgung der von Otto*) angegebenen Methode, mit Sicherheit auf eine Trennung des Morphins von Strychnin nicht in allen Fällen verlassen kann.

Analyse eines Weichbleies der Eschweiler Gesellschaft für Bergbau und Hütten in Stolberg bei Aachen.

Von

R. Fresenius.

Als Nachtrag zu meiner im 8. Bde. dieser Zeitschr. S. 148 ff. erschienenen Abhandlung »Ueber die Analyse der Weichbleie oder raffinirten Bleie« theile ich nachstehend noch die im Juli vorigen Jahres ausgeführte Analyse eines sehr reinen Weichbleies mit.

Blei	99,989397
Silber	0,001005
Kupfer	0,001872
Wismuth	0,003655
Antimon	0,002485
Eisen	0,000664
Nickel	0,000922
	100,000000.

*) A. a. O. p. 37.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von
W. Casselmann.

Ein Binocular-Spectrummikroskop, mit welchem man die Spectren von Körpern von so ausserordentlich kleiner Grösse wie ein einzelnes Blutkügelchen untersuchen kann, hat W. Crookes *) beschrieben. Der Apparat kann als Mono- und als Binocularmikroskop hergestellt werden und unterscheidet sich von den gewöhnlichen Instrumenten dieser Art hauptsächlich dadurch, dass noch zwei weitere Theile angebracht sind, ein geradlinig zeigendes Prismensystem in der Röhre dicht über dem Objectivglase und unter dem Objectträger eine Vorrichtung, mit Hülfe deren das helle Bild des durch einen schmalen Spalt fallenden Lichtes auf das Object projicirt wird.

Fig. 1 Taf. IV. zeigt den letzteren Theil; K ist der Objectträger, AB eine Messingplatte, welche in einem Falz im unteren Theil der Vorrichtung beweglich ist und ausser einer runden, D (0,6 Zoll im Durchm.), auch eine quadratische Oeffnung, O ($^1/_8$ Quadratzoll), und einen Spalt C besitzt, der durch eine Schraube enger und weiter gestellt, sowie auch verkürzt werden kann. Mit Hülfe einer Feder lassen sich diese verschiedenen Oeffnungen nach Belieben in das Gesichtsfeld bringen, ohne dass man das Auge von dem Ocular zu entfernen braucht. In der am oberen Theil der Vorrichtung angebrachten Röhre befindet sich ein Objectivglas E von starker Brechungskraft. (Der Verfasser gibt solchen von $^1/_2$ Zoll Focalweite den Vorzug). Der Spalt C und das Glas E sind ungefähr 2 Zoll von einander entfernt, so dass das von dem Spiegel durch die Achse der Vorrichtung geworfene Licht ungefähr in 0,3 Zoll Entfernung vor E ein schmales Bild des Spaltes C erzeugen muss. Mittels der Schraube F lässt sich die ganze Vorrichtung in der Richtung der Achse des Mikroskopes hin- und herbewegen, während die Schrauben G und H,

*) Proceed. of the roy. soc. Bd. 17 p. 443.

welche in senkrechter Richtung zu einander wirken, das Bild des Spaltes in irgend einen beliebigen Theil des Gesichtsfeldes zu bringen erlauben. Wenn der Schieber AB so eingeschoben ist, dass die Oeffnung D im Centrum steht, erhält das ganze Arrangement Aehnlichkeit mit dem der bekannten achromatischen Sammellinse. Unter dem Spalt C befindet sich noch eine, in der Figur nicht dargestellte Einrichtung, welche die Aufstellung des Objectes gestattet, falls dasselbe so dicht ist oder eine so unregelmässige Oberfläche besitzt, dass es die Erzeugung des Spectrums in der gewöhnlichen Weise nicht erlaubt.

Befindet sich nun ein Object auf dem Objectträger, so kann man den Schieber AB so stellen, dass, wenn die ganze Vorrichtung mit Hülfe der Schraube F richtig fixirt wird, ein leuchtendes Bild des Spaltes C auf das Object projicirt wird, und bei geeigneter Einstellung des Focus können das Object und der Spalt gleichzeitig mit gleicher Schärfe beobachtet werden. Es wird dann, da alles andere Licht, welches das Object beleuchten könnte, abgehalten ist, nur eine dem Spalt entsprechende schmale Linie in dem Instrument erscheinen, in welcher nur so viel von dem Object sichtbar ist, als deren Dimensionen gestatten. Durch Veränderung in der Weite oder der Länge des Spaltes kann die beleuchtete Linie vergrössert oder verkleinert werden, während ein am Objectträger angebrachtes Getriebe und eine, eine concentrische Drehung ermöglichende Vorrichtung einen beliebigen Theil des Objects in den beleuchteten Raum zu bringen gestatten. Während der Beobachtung kann man mit einer einfachen Fingerbewegung eine der Oeffnungen O oder D an die Stelle des Spaltes treten lassen, so dass man das ganze Object überschaut, und umgekehrt die grösseren Oeffnungen wieder durch den Spalt ersetzen.

Die zur Erzeugung des Spectrums dienenden Prismen, drei Flintglas- und zwei Crownglasprismen, zusammen 1,6 Zoll lang, befinden sich in dem Rohre K (Fig. 2, Taf. IV), welches an das Hauptrohr des Mikroskops, da wo sonst das Objectivglas angebracht zu sein pflegt, angeschraubt ist, und erst an seinem unteren Ende, bei L, das System von Objectivgläsern trägt. Das Rohr K ist hinreichend weit zu machen, um zu ermöglichen, dass mit Hülfe eines Stiftes M, durch den Druck des Fingers die Prismen auf die Seite geschoben werden können, worauf das durch das Objectiv eingetretene Licht, ohne Zerstreuung zu erfahren, durch K hindurchgeht. Da sich die Prismen dicht über dem Objectiv befinden, so ist die Möglichkeit bei N das Wenham'sche Prisma, zur

Umwandlung des gewöhnlichen Mikroskopes in ein Binocularmikroskop, sowie auch ein Nicol'sches Prisma anzubringen, nicht ausgeschlossen. Andererseits beeinträchtigt auch die Einführung des Rohrstückes K nicht die Anwendung des Mikroskops in gewöhnlicher Weise. Die Länge der Röhre wächst nur um 1 bis 2 Zoll, wodurch vielleicht eine Vorrichtung zum Kürzerschrauben erforderlich werden mag, wenn man Objective von geringer Brechungskraft anwendet. Der stereoskopische Effect, den die Anwendung des Wenham'schen Prismas hervorbringt, wird in keiner Weise alterirt.

Hat man für gewöhnliche Beobachtungen bei Anwendung der Oeffnung D die Prismen auf die Seite geschoben, so kann man den Apparat leicht in den für Spectralbeobachtungen erforderlichen Zustand setzen, indem man mit der einen Hand die Prismen und mit der anderen den Spalt C einstellt.

Die kleine rechteckige Oeffnung O ist hauptsächlich für die Untersuchung von Substanzen bestimmt, die Dichroismus zeigen, für welchen Zweck ausserdem noch ein doppelt brechendes Prisma zwischen AB und E angebracht wird, so dass man zwei entgegengesetzt zu einander polarisirte Bilder der Oeffnung neben einander und, wenn auf dem Objectivträger eine Substanz mit Dichroismus liegt, die Unterschiede in deren Färbung wahrnimmt. Auch kann man an dieselbe Stelle, statt eines solchen Prismas, ein Nicol'sches und über die Röhre K ein zweites als Analyseur einführen.

Ist die zu untersuchende Substanz stark gefärbt, oder die Beleuchtung nicht völlig ausreichend, so empfiehlt es sich nicht das Wenham'sche Prisma zur Wirkung zu bringen, sondern den Apparat nur für den Gebrauch mit einem Auge herzurichten, obwohl bei gutem Licht und der Beobachtung mit beiden Augen Spectra und schwache Linien in demselben sehr an Glanz, beziehungsweise an Deutlichkeit gewinnen, und auch der stereoskopische Effekt oft ein ganz neues Licht auf gewisse Erscheinungen wirft, so dass man, wenn man einmal mit dem Binocularspectrummikroskop gearbeitet hat, nur ungern zu den gewöhnlichen Apparaten zurückkehrt.

Lässt man das Licht einer weissen Wolke oder des Himmels durch den Apparat hindurchgehen, so treten die Frauenhofer'schen Linien scharf hervor und bei Anwendung von directem Sonnenlichte erscheinen sie in einer Vollkommenheit, welche nur wenig zu wünschen übrig lässt.

Die Dispersion ist hinreichend, zu verursachen, dass das Spectrum das ganze Gesichtsfeld ausfüllt und zwar übersieht man alle Linien von B bis G gleichzeitig.

Andererseits lassen sich die kleinsten Objecte mit dem Apparat untersuchen. Bei Anwendung von Blut z. B. ist es leicht die Grösse des Spaltbildes so weit zu verkleinern, dass ein Blutkügelchen hinreicht, die Breite desselben zu decken, worauf man nach Einführung der Prismen das Spectrum des Blutkügelchens erhält.

Wenn das zu untersuchende Object ein gutes Bild des Spaltes C nicht durchscheinen lässt, so bringt man es unter den letzteren und verdichtet das Licht darauf, bevor es den Spalt erreicht, mittels eines parabolischen Reflectors.

Auch zur Prüfung von Flammenspectren ist der Apparat besonders geeignet und der Verf. empfiehlt denselben dazu mit der Bemerkung, dass er sich seiner stets, auch bei gewöhnlichen Arbeiten, anstatt des gewöhnlichen Spectroskopes bediene. Wenn man den Spalt C hinreichend eng stellt, so kann man die Natriumlinie leicht als Doppellinie erkennen. Der einzige Nachtheil des Apparates besteht darin, dass man das Licht nicht immer intensiv genug dafür erhalten kann; allein der Verfasser hofft diesen Nachtheil noch durch Vervollkommnung des Sammelapparats ausgleichen zu können.

Anwendung des Mikroskops bei Löthrohrversuchen. H. C. Sorby*) empfiehlt für diesen Zweck zwei verschiedene Methoden. Bei der ersten wird einfach die mit Borax oder Phosphorsalz zu einer klaren Perle geschmolzene Substanz mit dem Spectroskop untersucht, bei der anderen wird die mit der Substanz gesättigte Boraxperle in der Flamme heiss gehalten, so dass sich Krystalle darin bilden können. Bei Anwendung eines Mikroskopes lassen sich dann manche Elemente leicht an der Form dieser Krystalle erkennen, welche oft von ganz besonderer Schönheit sind. Bei sehr complicirten Verbindungen, wie sie die natürlichen Silicate oder andere Mineralien darstellen, ist oft noch ein Zusatz von anderen Substanzen erforderlich, z. B. von phosphorsaurem Natron, Phosphorsalz, Borsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure und Titansäure. Solche Zusätze veranlassen die Bildung krystallinischer Ausscheidungen und ermöglichen z. B. die Unterscheidung von Kalk, Magnesia, Baryt und Strontian selbst in Silicaten, wie auch die Auffindung der Magnesia noch in einem Gemenge

*) Chem. News Bd. 19 p. 121.

mit ihrem mehrfachen Gewicht von Kalk, etwa in gewöhnlichem Kalkstein.

Genauere Angaben macht der Verfasser noch über folgende Mineralien:

Sphen erzeugt beim Schmelzen mit Borax keine Krystalle, auf einen Zusatz von Borsäure wird jedoch Titansäure frei, welche leicht an der Form ihrer Krystalle erkannt werden kann. Fügt man der Perle mehr Borax hinzu, so dass die Titansäure in Auflösung bleibt, so erzeugt ein Zusatz von phosphorsaurem Natron die Abscheidung von Krystallen von phosphorsaurer Kalkerde.

Fergusonit von Grönland zeigt das Didymspectrum, der von Ytterby das vom Erbium. Wird derselbe mit Borax geschmolzen, so scheiden sich Tantalsäurekrystalle aus, und, wenn dies durch Anwendung von viel Borax verhindert wird, bewirkt phosphorsaures Natron die Bildung von phosphorsaurer Yttererde.

Gadolinit von Ytterby liefert beim Schmelzen mit Borax ein Spectrum, welches die Gegenwart von Didymium und von Erbium anzeigt, und wird die Perle längere Zeit heiss gehalten, so setzt sie die charakteristischen Krystalle von borsaurer Yttererde ab.

Ueber die Spectra einiger Gase bei hohem Druck hat A. Wüllner*) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, eine Abhandlung, welche nicht wohl einen Auszug gestattet, weshalb wir bezüglich derselben auf unsere Quelle verweisen.

Die gänzliche Beseitigung des Stossens siedender Flüssigkeiten lässt sich nach C. Winkelhofer**) dadurch erreichen, dass man in der Flüssigkeit mit Hülfe eines galvanischen Stromes eine Gasentwickelung erzeugt. Der Strom, welchen ein Bunsen'sches Element von gewöhnlicher Grösse liefert, ist dazu in den meisten Fällen völlig ausreichend und zum Einleiten desselben in die Flüssigkeit dienen ausgeplattete Kupferdrähte oder, falls es die Natur der Flüssigkeit verlangt, starke Platindrähte, von denen der eine zu einer kurzen, federkielstarken Spirale gewunden ist, in welche der andere hineingesteckt wird. Flüssigkeiten, bei denen sich das Mittel bei den Versuchen des Verf's. bewährt hat, sind: Methylalkohol (durch Salmiak leitend gemacht, mit Kupferdrähten), alkoholische Lösung von Eisenvitriol, in der durch Ein-

*) Poggend., Ann. Bd. 137 p. 337.

**) Dingler, polyt. Journ. Bd. 193 p. 30.

wirkung der Luft sich basisches Oxydsalz ausgeschieden hatte, alkoholische Kalilauge, Schwefelsäure (mit Platindrähten), Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure mit einer geringen Menge von schwefelsaurem Bleioxyd versetzt und ein Gemisch einer verdünnten wässerigen Lösung von Schwefelammonium mit überschüssiger Salzsäure.

Bezüglich des von P. Pellogio *) für den in Rede stehenden Zweck vorgeschlagenen Mittels, der Einführung einer offenen Glasröhre von besonderer Gestalt durch den Stopfen der Retorte in die Flüssigkeit, bestätigt H. Müller **) die Beobachtungen von H. Hager ***), denen zufolge das Mittel sich in vielen Fällen nicht bewährt; allein da auch der von E. Winkelhofer gemachte Vorschlag nur eine beschränkte Anwendbarkeit besitze, indem er voraussetze, dass die Flüssigkeit ein hinreichend guter Leiter sei, empfiehlt der Verfasser wieder das schon seit langer Zeit als wirksam bekannte Mittel des Durchleitens von Luft, Kohlensäure oder Wasserstoffgas in einem langsamen aber constanten Strome, wozu er sich eines bis auf den Boden der Retorte reichenden, haarförmig ausgezogenen Rohres bedient. — Für gewöhnliche Zwecke fand es der Verf. jedoch zweckdienlicher, in die zu destillirende Flüssigkeit ein kleines Stückchen Natriumamalgam, oder, falls dieselbe sauer ist, ein Stückchen Natriumzinn zu bringen. Methylalkohol z. B., der bekanntermaassen zu den am schwierigsten zu destillirenden Flüssigkeiten gehört, lässt sich, wenn ihm etwas Natriumamalgam oder Natriumzinn zugesetzt wird, ohne die mindeste Unbequemlichkeit destilliren. Mehr als 400 Grm. Methylalkohol destillirten ohne Unterbrechung ruhig über, nachdem ihnen 0,060 Grm. Natriumzinn zugesetzt waren, und es wurde die Wirksamkeit des letzteren dabei noch nicht einmal erschöpft. Natürlich beruht die Wirkung des Natriumamalgams wie die des Natriumzinns auf einer während des Destillationsprocesses stattfindenden, zwar schwachen, aber continuirlichen Wasserstoffgasentwickelung.

Th. Schumann †) hat gegen diese Vorschläge das Bedenken, dass beim Sieden corrodirender Flüssigkeiten der Stopfen, durch welchen das Gasleitungsrohr in die Retorte eingeführt wird, der Einwirkung der heissen Dämpfe nicht widerstehe, und dass die Vermischung eines permanenten Gases mit den Dämpfen der Condensation der letzteren entgegenwirke

*) Diese Zeitschrift Bd. 6 p. 396.
**) Chem. News Bd. 20 p. 53.
***) Diese Zeitschrift B. 8 p. 61.
†) Americ. Journ. of pharm. Bd. 41 p. 527.

und zu nicht unbedeutenden Verlusten Veranlassung gebe. — Er empfiehlt deshalb eine andere Vorrichtung, welche in den meisten Fällen für den in Rede stehenden Zweck gute Dienste leiste. Er schmilzt eine Glasröhre von ungefähr 1/8 Zoll Weite am einen Ende zu, biegt sie dort zu einem kleinen Haken um, schneidet sie so lang ab, dass sie etwa 1/2 bis 1 Zoll kürzer wird als die Entfernung des Stopfens von dem Boden der Retorte und stellt sie so in letztere ein, dass ihr offenes Ende den Boden berührt, indem sie andererseits mittels ihres Hakens und eines dünnen Drahtes oder Fadens im Tubulus befestigt wird. Wenn dann die Flüssigkeit erwärmt wird, dehnt sich die Luft in der Glasröhre aus und tritt in regelmässigen Blasen aus dem offenen Ende heraus. Wenn der Siedepunkt erreicht ist, entstehen an der Stelle, wo die Röhre den Retortenboden berührt, Dämpfe von der Tension der Atmosphäre und das Sieden geht in den meisten Fällen tagelang regelmässig und ruhig von statten. Wenn die Retorte neu gefüllt wird, nimmt man die Glasröhre heraus, um sie zu entleeren, ehe sie wieder eingeführt wird, ebenso wenn die Destillation unterbrochen und am nächsten Tage fortgesetzt wird.

Modification der Bunsen'schen Filter. Nach R. S. Dale *) kann man für die Bunsen'schen Filter statt des Platinblechs auch dünnes Drahtgeflechte von Platin oder Kupfer anwenden, wobei man zur Anfertigung des kleinen Filters der Anwendung einer Gypsform überhoben sein soll, weil sich dasselbe durch Eindrücken in den Trichter selbst mit Hülfe eines conisch abgedrehten, dem Trichter möglichst genau anpassenden Holzstückes ausführen lasse. Die so bereiteten Filter sollen ein rascheres Filtriren ermöglichen und durchaus denselben Schutz gegen ein Zerreissen des Papiers bieten, wie diejenigen von Platinblech. Für Flüssigkeiten, welche das Kupfer nicht angreifen, gibt der Verf. der aus Kupferdrahtgeflecht hergestellten Vorrichtung den Vorzug.

Ueber eine neue Verfälschung der Schwefelsäure. Es sollen in der neueren Zeit Verfälschungen der käuflichen Schwefelsäure mit schwefelsauren Salzen vorkommen. Fleischer **) dampfte eine Schwefelsäure, welche 70 ° am Aräometer ***) zeigte und nach dem Stehen während mehrerer Monate in einem feuchten Keller noch 60 ° stark war, ein und bemerkte dabei, dass sich am Boden der Schale Krystalle zeigten, welche

*) Chem. News. Bd. 20 p. 128.

**) Bullet. de la soc. de Pharm. de Brux. 1869, durch Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1869 p. 370.

***) Zweifelsohne Baumé.

schwefelsaures Natron zu sein schienen. Verf. glaubt, dass diese Verfälschungen in der Absicht ausgeführt würden, um das Abdampfen in Platin- oder Glasgefässen zu umgehen, weil sich eine Säure von 60 ° noch in Bleigefässen herstellen lasse und solche dann durch Zusatz von Salzen leicht auf eine Stärke von 66 ° gebracht werden könne.

Zur Darstellung der Flusssäure. G. Gore *) hat eine grössere Arbeit über die Flusssäure veröffentlicht, aus welcher wir die Vorschrift für die Reinigung käuflicher wässeriger Flusssäure entnehmen. Der Verf. leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss in die Säure, neutralisirt vorhandene Schwefelsäure und Kieselflusssäure mit kohlensaurem Kali, decantirt, entfernt den noch vorhandenen Schwefelwasserstoff durch kohlensaures Silberoxyd, filtrirt, destillirt aus einer Bleiretorte mit Kühlrohr von Platina und führt schliesslich noch eine Rectification aus.

Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs. Bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff mittelst Schwefelantimons und Salzsäure treten häufig Uebelstände ein, welche sich nach Méhu **) vermeiden lassen, wenn man dem fein gepulverten Schwefelantimon ein Drittel seines Gewichtes Quarzsand oder gepulverten reinen Sandstein zufügt. Ohne den Zusatz von Sand beobachtet man häufig, dass, wenn die Einwirkung der Säure eine Zeit lang gedauert hat, die Gasentwickelung sich vermindert, die mit Chlorantimon gesättigte Flüssigkeit gleichwohl aber sich erhitzt, so dass ein Theil Chlorantimon überdestilliren kann und selbst die Entwickelungsflasche zerbricht. Bei Anwendung von Sand kann man gleich anfangs eine grössere Menge Salzsäure aufgiessen und erhitzen, ohne Aufschäumen und Uebersteigen befürchten zu müssen. Die Gasentwickelung verläuft sehr regelmässig und ist eine sehr reichliche, indem zahllose fein zertheilte Bläschen auftreten, welche das Schwefelantimon nicht mit sich in die Höhe reissen. Selten ist es nöthig, die mit Chlorantimon gesättigte Flüssigkeit zu entfernen und frische Salzsäure aufzugiessen; das Gemenge erhitzt sich nur sehr wenig und destillirt nicht in die Waschflasche über, selbst nicht bei mässigem Feuer. Der Sand erleichtert die Entwickelung der Gasblasen, vertheilt die Wärme durch die ganze Masse des Schwefelantimons und gestattet der Säure mehr Angriffspunkte. — Dasselbe Mittel kann auch bei der Chlorbereitung mittelst Braunsteins und Salzsäure angewendet werden.

---

*) Im Auszug: Proceed. of the royal soc. No. 108, 1869, p. 259.

**) Journ. d. pharm. et d. chim. [IV.] Bd. 8 p. 98.

Ueber die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Jodkalium. O. Loew*) hat den Einfluss des directen Sonnenlichtes auf eine concentrirte Jodkaliumlösung studirt. Die Flüssigkeit wurde dabei in Glasröhren eingeschlossen und zwar theils so, dass die Hälfte oder $^1/_4$ des Volumens des Rohres mit Luft erfüllt war, theils so, dass die Luft durch Kochen der Lösung und durch Zuschmelzen des Rohres während des Siedens völlig ausgeschlossen blieb. Diejenigen Röhren, in denen Luft vorhanden war, färbten sich nach Verlauf von 8 bis 10 Tagen gelblich, doch nahm diese Färbung über einen gewissen Grad hinaus nicht mehr zu und blieb selbst nach 3 Monaten noch dieselbe. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich, dass eine sehr geringe Menge Sauerstoffs der miteingeschlossenen Luft verschwunden war. Die anderen Röhren, in denen keine Luft vorhanden war, blieben selbst nach vier Monaten noch völlig farblos. Der Verf. schliesst hieraus, dass der Sauerstoff unter dem Einfluss des Sonnenlichtes eine gewisse geringe Menge Jod abzuscheiden vermöge, welches nur in einer gewissen Verdünnung neben dem gleichzeitig gebildeten Kalihydrat bestehen könne, ohne Jodkalium und jodsaures Kali zu bilden, weshalb die Ausscheidung des Jods eine sehr enge Grenze nicht überschreitet. Verf. macht dann noch darauf aufmerksam, dass man bei Reactionen auf Ozon in der Atmosphäre das Jodkaliumkleisterpapier vor dem directen Sonnenlichte schützen müsse.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Zu v. Pettenkofer's Methode der Kohlensäurebestimmung. — J. Gottlieb**) bemerkt zu der bekannten Methode v. Pettenkofer's zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemengen sowie in natürlichen Wassern, dass dieselbe hinsichtlich ihrer sonstigen grossen Bequemlichkeit und Genauigkeit dann einen wirklichen Abbruch erleide, wenn das dabei angewandte Curcumapapier nicht mit der grössten Vorsicht hergestellt sei und somit nicht den höchst möglichen Grad von

*) Zeitschrift f. Chem. [N. F.] Bd. 5 p. 625. — Vergl. auch Ch. Daubeny, Journ. of the chem. soc. Bd. 5 p. 1. Diese Zeitschrift Bd. 6 p. 208.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 107 p. 488.

Empfindlichkeit zeige. Auch sei man, namentlich beim nahenden Ende des Titrirens, wo es sich nur mehr um 1 bis 2 Zehntel Milligramme handelt, genöthigt, fast nach jedem Tropfen Säure, der zugesetzt wird, die Reaction mit dem Curcumapapier vorzunehmen, wobei der Abschluss der Bestimmung verzögert werde, welcher Umstand die Gefahr bedinge, dass mittlerweile eine, wenn auch nur sehr geringe Menge Baryts durch die Kohlensäure der Luft gesättigt und der Bestimmung mittelst Oxalsäure entzogen werde. Bei Gelegenheit von Kohlensäurebestimmungen in einigen Mineralwassern hat Verf. versucht, diese kleinen Uebelstände abzustellen und gefunden, dass man unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln mit Lackmuspigment etwas schneller und mit gleicher Genauigkeit zum Ziele gelangen kann.

Verf. bereitet die Lackmustinctur in der Weise, dass er nicht gepulverten Lackmus wiederholt mit 85procentigem Weingeist auszieht, bis letzterer sich nur mehr wenig violett färbt. Die Substanz, welche auf diese Weise aus dem Lackmus entfernt wird, bildet nach dem Verdampfen des Weingeistes im Wasserbade eine dunkelviolette, mit einigen Kochsalzkrystallen gemengte, amorphe Masse, die sich zum allergrössten Theile in kaltem Wasser löst, diesem eine violette Färbung ertheilend, welche sich auf Zusatz von Säuren rasch in Zwiebelroth umwandelt, durch Alkalien aber keine wesentliche Veränderung erleidet.

Die zurückgebliebenen Lackmusstückchen werden hierauf mit Wasser behandelt, an welches sie reichlich das in Weingeist unlösliche Pigment abgeben. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist, mit wenig Wasser verdünnt, violettblau gefärbt. Das Violett verschwindet aber bei stärkerer Verdünnung mit Wasser vollständig und macht einem reinen Blau Platz, welches sich mit Säuren zunächst in ein schönes Weinroth, nach weiterem Zusatz, d. h. bei einem gewissen Ueberschuss von Säure in ein helles Zwiebelroth umwandelt. Bei der Abstumpfung des freien Alkalis verdünnt der Verf. die Lösung, ruft durch tropfenweisen Zusatz von sehr verdünnter Salzsäure in der gewöhnlichen Weise die weinrothe Färbung hervor und fügt vorsichtig noch unveränderte blaue Lösung hinzu, bis die blaue Farbe wieder hergestellt ist, zu deren richtiger Beurtheilung aber eine kleine Portion mit ziemlich viel Wasser verdünnt werden muss.

Solche verdünnte Lösungen von entschieden blauer Farbe werden schon durch einen Tropfen der v. Pettenkofer'schen Oxalsäurelösung weinroth gefärbt.

Behufs der Ausmittelung des bei einer Kohlensäurebestimmung ungebunden gebliebenen Baryts setzt der Verf. von dem, in erwähnter Weise möglichst empfindlich gemachten Pigmente zu einer Menge Wasser, welche etwa das 6- bis 8fache der zum Titriren bestimmten Barytlösung beträgt, soviel hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich blau gefärbt erscheint. Diese Verdünnung ist nothwendig, weil das Pigment mit concentrirteren Barytlösungen die Abscheidung einer festen, blauen Verbindung des Farbstoffes mit Baryt hervorruft, welche sich in gehörig verdünnten Lösungen nicht bildet, die zudem noch den Vortheil darbieten, dass sich während des Titrirens kein oder nur sehr wenig oxalsaurer Baryt abscheidet, was sehr wesentlich zur leichteren Beurtheilung der Farbe der Flüssigkeit beiträgt.

Beim Titriren hört man mit dem Zusatz der Säure auf, sobald die Flüssigkeit eine weinrothe Farbe angenommen hat, welche nach kurzem Umrühren nicht mehr in Blau zurückkehrt.

Zur Prüfung des Grades der Genauigkeit des Verfahrens titrirte der Verf. 20 CC. Barytlösung, von welcher 50 CC. mit Schwefelsäure 0,3126, 0,3115 und 0,3123, im Mittel 0,3121 Grm. schwefelsauren Baryt lieferten, mit Oxalsäure bis zum Auftreten der weinrothen Färbung und fand bei drei Versuchen 23,9, — 24,0 und 23,9, im Mittel also 23,9 CC. Oxalsäurelösung. Nach dem Titer der letzteren Lösung hätten 50 CC. Barytwasser 0,3161 Grm. schwefelsauren Baryt liefern sollen. Die Differenz von 0,0040 Grm. schwefelsauren Baryts, entsprechend 0,0007 Grm. Kohlensäure hält der Verf. für durch die geringe Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in verdünnter Salzsäure begründet, so dass die mit Oxalsäure erhaltenen Resultate als sehr genau erscheinen.

Empfindliches Reagens auf Ammoniak. Nach P. Guyot *) erhält man, wenn man zu einer sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd so viel einer Bromkaliumlösung hinzufügt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich vollständig wieder aufgelöst hat, und sodann soviel Kalilauge, bis ein bleibender orangegelber Niederschlag zu entstehen beginnt, eine Flüssigkeit, welche durch die geringsten Spuren von Ammoniak weiss gefällt wird. Der Niederschlag bleibt einige Zeit in der Flüssigkeit schweben, setzt sich aber bald auf den Boden des Gefässes ab. Kalk und Baryt bringen in dem Reagens nur eine schwache, gelblich weisse Trübung hervor.

*) Le chimiste Bd. 4 p. 122.

Zur Trennung des Kalks von der Magnesia. Bei der Trennung dieser beiden Erden von einander durch Chlorammonium, Ammon und überschüssiges oxalsaures Ammon scheidet sich bekanntlich, bei Gegenwart von verhältnissmässig viel Magnesia, mit dem oxalsauren Kalk immer etwas oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammonmagnesia ab. Nach H. Hager *) findet dies jedoch nur dann statt, wenn man die Mischung vor dem Filtriren, wie das gewöhnlich vorgeschrieben wird, mehrere Stunden, namentlich an einem warmen Orte, stehen lässt, weshalb er auch letztere Vorschrift verwirft und dagegen empfiehlt, nachdem die Fällung in kalter Flüssigkeit vorgenommen worden ist, unter Vermeidung jeder Erwärmung sofort und rasch zu filtriren und den oxalsauren Kalk mit kalter Lösung von oxalsaurem Ammon oder mit dünner Oxalsäurelösung auszuwaschen. Man habe alsdann im Filtrat alle Magnesia und könne dieselbe als phosphorsaure Ammonmagnesia niederschlagen.

Als Motiv für diese Vorschrift bezieht sich der Verf. auf die bekannte Thatsache, dass überschüssiges oxalsaures Ammon Magnesiasalze nicht sogleich fällt, sowie auch darauf, dass wenn man die frischgefällte kohlensaure Magnesia in Oxalsäurelösung, selbst in einem Ueberschuss, auflöst, oder diese saure Lösung mit Ammon versetzt, die nicht zu concentrirte Lösung zuerst klar bleibt. Lässt man solche Mischungen jedoch stehen, so verändern sie sich in 3, 4 bis 6 Stunden, oft sogar, wie im Sommer bei hoher Tagestemperatur, nicht selten schon nach einer Stunde, sie werden trübe und bilden einen krystallinisch-pulverigen schweren Bodensatz, der sich nach und nach vermehrt. Es geht dabei dieser Process weit schneller vor sich, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, und derselbe pflegt momentan einzutreten, wenn man zum Kochen erhitzt.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass dies Verhalten der oxalsauren Magnesia viel Aehnlichkeit mit dem der citronensauren Magnesia habe, welche, wie er früher **) nachgewiesen, in drei Modificationen von verschiedener Löslichkeit existire. Die leichtlösliche Modification des oxalsauren Salzes geht unter denselben Umständen, nur schneller, in die schwerlösliche über, welche letztere in freiem Ammon, in verdünnter Essigsäure und in Ammonsalzen nicht viel löslicher ist als in Wasser, und nach dem Eintrocknen in letzterem in der Kälte schwieriger löslich ist als in der Wärme.

*) Pharm. Centralhalle Bd. 10 p. 241.
**) Pharm. Centralhalle Bd. 6 p. 326.

Wenn bei der Abscheidung der Kalkerde von der Magnesia das Abfiltriren des oxalsauren Kalks durch zufällige Umstände um mehr als eine Stunde verzögert worden ist, so hält es der Verf. allerdings für rathlich, den Niederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und den Fällungsprocess von Neuem vorzunehmen.

Der Verf. fällte aus der salzsauren Lösung die Erden mit kohlensaurem Natron, setzte dazu Oxalsäurelösung im Ueberschuss, oder er fällte die nicht zu concentrirte salzsaure Lösung, sowohl sauer, wie sie war, wie auch ammoniakalisch gemacht, sowie die neutralisirte salzsaure Lösung direct mit überschüssigem oxalsaurem Ammon, indem er jede Erwärmung, sowie langes Stehen vermied, und erhielt stets völlig zufriedenstellende Resultate. Wenn er Mischungen von 0,6 Grm. kohlensaurem Kalk und 0,3 Grm. gebrannter Magnesia analysirte, fand er zwar durchschnittlich von letzterer 0,0015 Grm. zu wenig, welches Deficit er jedoch auf Rechnung der geringen Löslichkeit der phosphorsauren Ammonmagnesia setzt, weil der oxalsaure Kalk nie auch nur eine Spur Magnesia enthielt. Auch trat ein solcher Verlust nicht ein, wenn die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt, und der nach Zusatz von Ammon und phosphorsaurem Ammon erhaltene Niederschlag erst nach halbtägigem Stehen abfiltrirt wurde.

Ueber die Bestimmung des Kupfers und die Trennung desselben von anderen Metallen hat E. Fleischer in den Chem. News *) eine Abhandlung veröffentlicht. Anstatt über dieselbe Bericht zu erstatten, wird es geeigneter sein, Mittheilungen hier folgen zu lassen, welche der Herr Verf. über denselben Gegenstand mir brieflich zu machen die Gefälligkeit hatte. Derselbe schreibt:

»Man fällt das Kupfer aus salzsaurer Lösung als Rhodanür oder Jodür. Die Fällung des Rhodanürs geschieht unter Zusatz von schwefliger Säure oder schwefligsaurem Natron nach der bekannten in Fresenius Anleitung zur quant. Analyse **) beschriebenen Weise; dieselbe ist eine ganz vollständige. Das Rhodankupfer wird nach dem Auswaschen ein paar Minuten mit Aetzkalilauge gekocht, wobei alles Kupfer in rothes Oxydul verwandelt wird, und dieses nach dem Filtriren mittelst schwefelsauren Eisenoxyds und Chamäleons in der bekannten Weise bestimmt.«

---

*) Bd. 19 p. 206.
**) 5. Aufl. p. 279.

»Es ist also diese Bestimmung die Verallgemeinerung der Ermittelung des Kupfers als Oxydul, und der sonst hierbei in alkalischer Lösung zur Anwendung kommende Traubenzucker ist durch das in saurer Lösung und bei Scheidungen des Kupfers auch sehr brauchbare Rhodankalium ersetzt.«

»Wegen der einfachen Scheidung von Cyan und Rhodan (durch Eisen als Berlinerblau) kann endlich die Methode auch zur Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure angewandt werden.«

»Die Fällung des Kupfers als Jodür hat niemals rechten Beifall in der quant. Analyse finden wollen und es ist eine fast ganz allgemeine Ansicht, dass Kupferjodür nicht unlöslich, sondern nur etwas schwer löslich sei. Die Sache verhält sich aber ganz anders. Fällt man Kupferjodür aus einer Kupferoxydlösung durch Jodkalium, so scheidet sich bekanntlich Jod aus und ein grosser Theil des Kupfers bleibt gelöst. Etwas ganz ähnliches findet statt, wenn man gleichzeitig Eisenvitriol zusetzt. Hierdurch wird allerdings mehr Jodür als ohne diesen Zusatz gefällt, da aber das sich bildende Eisenoxydsalz Kupferjodür löst, so ist die Fällung durchaus unvollständig und daher, obgleich für gewisse Fabrikationsmethoden angewandt, für analytische Zwecke ganz verwerflich. Wendet man statt Eisenvitriols schweflige Säure an, so müsste die Fällung noch weit besser vor sich gehen, als mit dem Vitriol (weil schweflige Säure in genügender Verdünnung Jod bindet), wenn nicht merkwürdiger Weise Kupferjodür in dem Ueberschuss von schwefliger Säure löslich wäre. Dasselbe ist auch mit unterschwefligsaurem Natron der Fall und in dieser Beziehung gleicht das Kupferjodür der Silberverbindung.«

»Merkwürdiger Weise hat man aber bei der Fällung des Kupferjodürs entweder Eisenvitriol oder schweflige Säure (letztere bei Analysen) angewandt und dieser Thatsache verdankt das Jodür sein Renommé als etwas schwer löslicher Körper. Wendet man aber statt dieser Reductionsmittel, welche eigentlich in unserem Falle keine sind, insofern sie andere Kupfersalze nicht oder sehr unbedeutend reduciren, ein wirkliches Reductionsmittel an, so ist der Erfolg ein ganz anderer. Das bequemste von den wenigen, Kupferoxydsalze reducirenden d. h. in Oxydulverbindungen überführenden Mitteln ist das Zinnchlorür, und da Kupferjodür weder in Zinnchlorür noch in Zinnchlorid löslich ist, so ist es vollständig für unseren Zweck geeignet. Die Ausführung ist daher folgende. Die salzsaure Kupferlösung wird mit Zinnchlorür im Ueberschuss und (zur besseren Abscheidung des Jodürs) auch mit Salmiak versetzt. Hierauf

fällt man durch Jodkalium, von welchem man einen bedeutenden Ueberschuss vermeidet, alles Kupfer als Jodür, welches man nach längerem Absitzen in der Kälte filtrirt. Das Filtrat ist ganz frei von Kupfer; Ferrocyankalium ist wirkungslos, ebensowenig kann man durch ein damit benetztes Stück Platindraht, welches man in den farblosen Flammenmantel eines Bunsen'schen Brenners hält, eine grüne Färbung beobachten (eine sehr empfindliche Reaction). Beachtenswerth ist, dass Kupferjodür gern (wie schwefelsaurer Baryt) durch das Filter geht; starker Salmiakzusatz und gutes Absitzen hilft diess vermeiden. Die Fällung darf nicht heiss geschehen, weil Kupferjodür in heisser Salzsäure etwas löslich ist; in kalter, nicht zu starker (etwa 10fach verdünnter) Säure aber ganz unlöslich bleibt.«

»Das Kupferjodür wird, nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung, in eine Eisenoxydsulfatlösung gebracht, die etwa 20—30 Mgr. Oxyd in 1 Cub.-Centmtr. enthalten kann. Diese zersetzt das Jodür nach der Gleichung:

$$2\,(Fe_2O_3,3SO_3) + Cu_2\,J = J + 4\,(FeO,SO_3) + 2\,(CuO,\,SO_3).«$$

»Es wird diese Zersetzung durch Kochen beschleunigt. Letzteres wird so lange fortgesetzt, bis so gut wie alles Jod entwichen ist, und die Flüssigkeit keine gelbe Jodfärbung mehr zeigt. In etwa 5—10 Minuten wird diess in der Regel erreicht. Man bestimmt nun das gebildete Eisenoxydul durch Chamäleon und berechnet für je zwei Aequivalente desselben ein Aequivalent Kupfer. Es lässt daher diese Bestimmung eine noch genauere Titrirung zu, als die des Kupferoxyduls, bei welcher Kupferoxyd und Eisenoxydul zu gleichen Aequivalenten gebildet werden. Es versteht sich von selbst, dass auch das Jod aufgefangen und damit das Kupfer bestimmt werden kann. Es entsprechen dann sehr annähernd 2 Theile Jod einem Theil Kupfer. Ebenso lässt sich die Methode auch zur Bestimmung von Jod bei Gegenwart von Chlor und Brom anwenden.«

»Beide Fällungen, sowohl die als Kupferrhodanür wie die als Jodür, sind zur Scheidung des Kupfers von anderen Metallen sehr geeignet. Bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen muss bei der Fällung des Kupfers als Jodür soviel Zinnchlorür zugesetzt werden, dass diese dadurch reducirt werden, also ein Tropfen der Flüssigkeit eine gleiche Menge Rhodankaliumlösung nicht röthet. Die Eisenoxydsulfatlösung, welche in beiden Fällen zur Anwendung kommt, wird am besten durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Schwefelsäure, oder durch Uebergiessen von Eisenvitriol

mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure und nachherigem Abdampfen zur Trockne bereitet.«

»Als Aufschliessungsmittel für geschwefelte Kupfererze ist eine Mischung von 5 Thl. chlorsaurem Kali, 4 Thl. kohlensaurem Natron und 3 Thl. Chlornatrium empfehlenswerth, weil diese bei bequemer und rascher Aufschliessung gestattet, alles Kupfer durch Salzsäure in eine von oxydirenden Substanzen freie Lösung überzuführen. Man muss aber die Verhältnisse möglichst inne halten; widrigenfalls zu stürmische oder unvollständige Aufschliessung eintreten würde. Das Erhitzen muss wie gewöhnlich solange fortgesetzt werden, bis die Masse ruhig fliesst.«

Ueber einige Löthrohrreactionen des Urans und die Nichtexistenz des vermeintlichen Metalls Jargonium. H. C. Sorby nahm, wie wir bereits früher*) berichteten, hauptsächlich gestützt auf das eigenthümliche spectralanalytische Verhalten, welches gewisse Zirkone, namentlich die Jargone von Ceylon, besonders auch nach dem Zusammenschmelzen mit Borax, zeigen, an, dieselben enthielten eine bisher noch unbekannte Erde, die Jargonerde, und glaubte, wie auch D. Forbes, dieselbe, wenigstens im Zustande annähernder Reinheit isolirt zu haben. Neuerdings**) hat Sorby nun mitgetheilt, dass er sich geirrt habe, dass die betreffenden Absorptionsspectren einer Verbindung von Zirkonerde mit Uranoxyd angehören, welches in so geringer Menge in jenen Zirkonen enthalten ist, dass es durch die üblichen Reagentien nicht entdeckt werden konnte, und dass ein eigenthümliches Metall, Jargonium, danach nicht existirt.

Die verschiedenen Uranoxyd- und -oxydulsalze stimmen sämmtlich darin überein, dass sie eine veränderliche aber geringe Anzahl mässig breiter Absorptionsstreifen im blauen Theile des Spectrums erzeugen, und dasselbe zeigt sich auch bei vielen uranhaltigen Mineralien. Schmilzt man aber am Platindraht eine Sodaperle, ohne oder mit etwas Borax, eine Perle, welche, trotzdem dass sie beim Erstarren krystallinisch wird und nur theilweise durchsichtig bleibt, doch mittels directen Sonnenlichtes die Erzeugung von Spectren gestattet, und löst man in der Oxydationsflamme Uranoxyd darin auf, was sehr leicht geschieht, so erhält man bei raschem Erkalten eine orangefarbene Perle, welche wahrscheinlich uransaures Natron im amorphen Zustande enthält und ein Spectrum mit

*) Diese Zeitschrift Bd. 8 p. 467.

**) Chem. News Bd. 21 p. 73.

einen einzelnen, scharf markirten Absorptionsstreifen im Grün liefert. Diese Abweichung von den übrigen Spectren der Uransalze wird ihren Grund eben darin haben, dass das Uranoxyd als Säure in der Perle vorhanden ist. Es sind äusserst geringe Mengen Uranoxyds ausreichend zur Hervorrufung dieser Erscheinung; $^1/_{2000}$ Gran desselben in einer Perle von $^1/_8$ Zoll Durchmesser zeigt sie am besten, und selbst $^1/_{10000}$ Gran kann durch dieselbe noch aufgefunden werden.

Durch diese Reaction konnte der Verfasser sich überzeugen, dass in manchen Jargonen in der That Uranoxyd vorhanden ist, und als er nun in Folge dessen das Verhalten der Oxyde des Urans in Gegenwart von Zirkonerde in der krystallinischen Boraxperle prüfte, fand er zu seinem Erstaunen, dass sie genau dasselbe Spectrum hervorbrachten, wie das von ihm dargestellte, für annähernd reine Jargonerde gehaltene Präparat. Diese Reaction wird durch noch geringere Mengen Urans hervorgerufen. Während z. B. ungefähr $^1/_{50}$ Gran Uranoxydul erforderlich ist, um in durchsichtigen Boraxperlen mit Phosphorsalz die für dasselbe charakteristischen Absorptionsbänder nur schwach zu zeigen, genügt bei Gegenwart von Zirkonerde in krystallinischen Perlen $^1/_{50000}$ Gran für den gleichen Zweck, und $^1/_{2000}$ Gran zeigt die Erscheinung weit besser als eine grössere Quantität, welche die Perle zu sehr verdunkelt.

Der Verfasser hat mehrfache Versuche angestellt, ob ausser Zirkonerde auch noch die Verbindungen anderer Elemente unter ähnlichen Bedingungen mit dem Uran ähnliche Erscheinungen hervorrufen, allein niemals hat er einen in gleichem Grade auffallenden Einfluss beobachtet. Einige wenige Substanzen bringen zwar gewisse Modificationen der optischen Eigenschaften des Urans hervor, allein die meisten sind ohne alle Wirkung. Andererseits unterliegen auch andere Elemente, welche bestimmte Absorptionsstreifen im Spectrum erzeugen können, durch die Gegenwart der Zirkonerde keinen solchen Veränderungen; es scheinen eben den Verbindungen der Zirkonerde mit den Oxydationsstufen des Urans die beschriebenen Erscheinungen eigenthümlich zu sein.

Es liegt daher auf der Hand, dass die Reaction für analytische Zwecke von Wichtigkeit ist. — Zunächst muss in dieser Beziehung erwähnt werden, dass die Zirkonerde-Uranoxydverbindungen nur in krystallinischer Form die erwähnten Spectren zeigen, nicht aber, wenn deren beiden Bestandtheile nach dem Schmelzen mit Borax in Auflösung bleiben. Ein Fall, dessen Behandlung besonders einfach erscheint, ist die Prüfung der Zirkone auf einen Urangehalt. Man schmilzt an ein Platin-

drahtöhr von ungefähr $^1/_8$ Zoll Durchmesser eine Boraxperle, löst darin möglichst viel von dem pulverisirten Mineral auf, so dass eine Perle von mässiger Dicke entsteht, und fügt noch ein wenig freie Borsäure hinzu, welche nicht allein bewirkt, dass das Uran leichter im Zustande des Oxyduls bleibt, sondern auch die Krystallisation der borsauren Zirkonerde erleichtert, welche in überschüssiger Borsäure weniger leicht löslich ist. Die Perle wird dann einer hellen Rothgluth in der Reductionsflamme ausgesetzt, bis soviel Borax verflüchtigt ist, dass bei raschem Abkühlen kleine nadelförmige Krystalle sich abzuscheiden beginnen. Sie ist dann durchsichtig, aber mit Krystallen erfüllt und enthält alles Uran als Oxydul. Wenn sie hierauf wieder gelinde erhitzt wird, nimmt sie plötzlich eine weisse Farbe und eine fast opake Beschaffenheit an, wobei übrigens besonders zu beachten ist, dass nicht weiter erhitzt wird, als bis das borsaure Salz auskrystallisirt ist, weil sonst das Uran sehr rasch in das Oxyd übergeht. Solche Perlen müssen dann mit Hülfe von starkem, directem Sonnenlicht oder einem Lampenlicht von grosser Helligkeit geprüft werden, welches man mit einer fast halbkugelförmigen Linse von $^1/_2$ Zoll Focalweite auf die Perle verdichtet, nachdem dieselbe, zur Abhaltung alles fremden Lichtes in einen geeigneten Ausschnitt eines geschwärzten Kartenblattes gebracht worden ist. Letzteres ist auch dann besonders geeignet, wenn man, falls das Centrum der Perle zu dick und opak sein sollte, die dünne Randschicht mit dem Mikroskop prüft. Ein grösserer oder geringerer Gehalt von Uran macht sich dann durch die grössere oder geringere Intensität des charakteristischen Absorptionsspectrums *) bemerklich. Die Erscheinung tritt mit solcher Schärfe auf, dass es noch leicht ist, den charakteristischen Absorptionsstreifen im Grün bei Zirkonen zu erkennen, welche nicht mehr als 0,1 p. C. Uranoxyd enthalten. **)

Um die Prüfungsmethode auf andere Mineralien anzuwenden, stellt man eine Perle von Borax, Borsäure und reiner Zirkonerde dar, fügt alsdann eine kleine Menge des Minerals hinzu und ruft, nach vollständigem Schmelzen und hinreichender Concentration, den krystallinischen Zustand hervor, wie angegeben, wobei man erforderlichen Falls die Erhitzung etc. zum zweitenmale wiederholt. Man kann in dieser Weise

*) Vergl. diese Zeitschr. Bd. 8 p. 468.

**) Der Verf. hat bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens gefunden, dass die Zirkone von den verschiedensten Fundorten Uran enthalten, nur in denen von Miask in Sibirien hat er letzteres nicht auffinden können.

Uran leicht in $^1/_{200}$ Gran von Mineralien wie Fergusonit, Tyrit und Yttrotantalit nachweisen, selbst wenn sie davon nicht mehr als 1 oder 2 p. C. enthalten.

Auch Zirkonerde lässt sich in ähnlicher Weise mit Hülfe von einer geringen Uranoxydmenge nachweisen, doch ist die Reaction für diesen Zweck nicht so scharf, weil es kaum möglich ist, die Verbindung in einem krystallinischen Zustand zu erhalten, wenn nicht ein Ueberschuss von Zirkonerde vorhanden ist. Dabei darf nicht mehr als $^1/_{1000}$ Gran Uranoxyd angewandt werden, wenn die Perle nicht zu opak werden soll. In Zirkonen oder im Katapleiit kann man die Zirkonerde leicht damit auffinden, aber die Gegenwart beträchtlicher Mengen anderer Basen, wie sie z. B. im Eudialyt vorkommen, macht solches unmöglich. Dagegen bietet das Verfahren jedenfalls das geeignetste Mittel Zirkonerde, die schon in anderer Weise aufgefunden ist, zu bestätigen und namentlich reine Zirkonerde zu identificiren, wenn deren Menge so gering ist, dass sie anderen Prüfungsmitteln nicht zugänglich erscheint.

Auch Ceroxyd theilt der Boraxperle in Gegenwart von Uranoxyd eine eigenthümliche Beschaffenheit mit. Wenn beide in einem gewissen Verhältniss zusammen sind, so entsteht in der Oxydationsflamme eine, nach raschem Abkühlen klare, schwach gelbe Perle, welche, wenn sie wieder gelinde erhitzt wird, krystallinisch wird und eine tief blaue Farbe annimmt, wie sie sonst Kobaltoxydul erzeugt. Das Spectrum derselben zeigt keine Absorptionsstreifen, aber eine allgemeine Absorption am rothen Ende.

Yttererde hat die charakteristische Eigenthümlichkeit, dass sie mit Uranoxyd nicht aus einer Boraxperle zum Krystallisiren gebracht werden kann, und dass sie zu demselben eine grössere Verwandtschaft hat als die Zirkonerde. Ob der Erbinerde dieselbe Eigenschaft zukommt, konnte der Verfasser nicht feststellen, da er sie nicht ganz frei von Yttererde erhalten konnte. Wenn man Yttererde, Zirkonerde und etwas Uranoxyd einer Boraxperle zufügt und mässig in der Oxydationsflamme erhitzt, so vereinigt sich das Uranoxyd mit der Yttererde und erhebt sich als eine Art orangefarbener Schaum an die Oberfläche der Perle, welcher grosse Neigung hat, sich an dem Platindraht anzusammeln, und wenn der Betrag der Yttererde ausreicht, so bleibt die borsaure Zirkonerde farblos in dem Inneren der Perle und so vollständig frei von Uranoxyd, dass das Spectrum keine Absorptionsstreifen zeigt. Diese Reaction kann be-

nutzt werden, um Yttererde in Mineralien wie Gadolinit und Fergusonit aufzufinden.

Der Verf. hat noch viele andere Verbindungen bezüglich des Einflusses auf die Reaction des Uranoxyds auf die Zirkonerde in der Boraxperle geprüft und gefunden, dass die meisten, selbst in verhältnissmässig grösseren Quantitäten, wirkungslos sind. — Am auffallendsten wirkt noch das Zinnoxyd, indem es verursacht, dass die Absorptionslinie im Gelb, welche im reinen Zirkonerde-Uranoxydspectrum schwächer erscheint als die im gelben Ende des Grüns, letzterer an Dunkelheit gleich kommt.

Zirkonerde zeigt nur noch gegen Chromoxyd ein eigenthümliches Verhalten. Wenn man beide in der Boraxperle in der Reductionsflamme behandelt, und die nach dem Erkalten schwach grüne Perle gelinde wieder erhitzt, so krystallisirt eine Verbindung aus, welche im durchfallenden Licht eine nelkenrothe Farbe zeigt, selbst wenn so wenig Chrom vorhanden ist, dass die amorphe Perle kaum grünlich erscheint. Bei zu starkem Erhitzen verschwindet die rothe Farbe.

Ueber die Schwefelverbindungen des Antimons. G. C. Wittstein*) hat Versuche darüber angestellt, ob die Antimonsäure ähnlich der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff zuerst unter Abscheidung von Schwefel zu Antimonoxyd reducirt werde und hat gefunden, dass diess nicht der Fall ist.

Der Verf. löste körniges antimonsaures Kali in Salzsäure, versetzte die Lösung mit einer angemessenen Menge reiner Weinsäure, mischte noch soviel Wasser hinzu, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit das 80fache des angewandten antimonsauren Salzes betrug und leitete einen mässigen Strom Schwefelwasserstoffs hinein. Die erste Trübung, welche entstand, war citronengelb wie Schwefelarsen, aber schon nach kaum einer Minute nahm sie eine hell orangerothe Farbe an und änderte diese Nüance dann nicht weiter. Die Zersetzung wurde nicht bis zu Ende geführt, sondern der Niederschlag, nachdem eine zur Untersuchung ausreichende Portion entstanden war, abfiltrirt, das Filtrat in derselben Weise der fractionirten Fällung unterworfen und erst das zweite Filtrat völlig ausgefällt. Auch bei dem zweiten und dritten Einleiten des Schwefelwasserstoffs zeigte die erste Trübung eine rein gelbe Farbe, was jedoch nur von der feinen Vertheilung herrührt, denn bei der Unter-

*) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. 18. p. 531.

suchung durch das Mikroskop mit 400maliger linearer Vergrösserung beobachtete man an dem Niederschlage, wenn die Partikelchen nur neben einander zu liegen kamen, dieselbe Farbe. Der Niederschlag erschien dabei jedoch völlig homogen, sämmtliche Körnchen besassen gleiche Farbe und Form, ein Gemenge schien mithin nicht vorzuliegen.

Die Trocknung der drei Niederschläge war bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft und im Schatten bewirkt worden. Dieselben zeigten in der Farbe sich alle ziemlich übereinstimmend, schön hell orangeroth, wurden beim Zerreiben nicht heller, wohl aber stark electrisch wie Colophonium, indem sich der grösste Theil an der Mörserfläche und an das Pistill festhing. Mit Schwefelkohlenstoff wurde nur der zuerst erhaltene Niederschlag geprüft. Er gab an denselben nichts ab.

Bei der Analyse verloren 10 Gran des Präparats bei 100⁰ 0,07812 Gran, der Rest, 9,92188 Gran betragend, enthielt 3,9221 Gran Schwefel, während die Formel SbS_5 3,9294 Gran verlangt — 8,7 Gran verloren bei 100⁰ 0,075 Gran und lieferten 3,2577 Gran Schwefel statt der theoretischen 3,2673 Gran.

Der Verf. hat ferner untersucht, ob sich aus der beim Auflösen des Fünffachschwefelantimons abscheidenden Schwefelmenge die Zusammensetzung des Präparates ermitteln lasse, was der Fall sein müsste, wenn bei der Auflösung der durch die Formel: $SbS_5 + 3HCl = SbCl_3 + 3HS + 2S$ ausdrückbare Process stattfände. Von dem bei 100⁰ getrockneten Niederschlage von der letzten der oben erwähnten drei Fractionen, lieferten 9,320 Gran nur 1,0625 Gran Schwefel, während nach obiger Formel 1,4764 hätten gefunden werden müssen. Die Lösung enthielt also neben Antimonchlorür auch eine kleine Menge Antimonchlorid und die Analyse der Schwefelverbindung lässt sich in dieser Weise nicht durchführen. Der Verf. hält es übrigens für wahrscheinlich, dass die Menge des erzeugten Chlorids im geraden Verhältniss zu der Stärke der angewandten Salzsäure steht. Die von ihm benutzte hatte das specif. Gew. 1,13.

Da das Fünffachschwefelantimon, falls es ein Hydrat und der Formel $SbS_5 + HO$ entsprechend zusammengesetzt wäre, 4,26 pCt. Wasser enthalten müsste, die angeführten Analysen jedoch weniger als 1 pCt. Wasser ergaben, so hält der Verf. das Präparat für wasserfrei, ebenso wie den aus einer mit Salzsäure stark angesäuerten und mit viel Wasser verdünnten, völlig klaren Brechweinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff

gefällten Niederschlag, in welchem er, nachdem er lufttrocken geworden war, beim Erhitzen von 5,8906 Gran auf 100° noch 0,0781 Gran = $1^1/_3$ pCt. Wasser neben 1,6400 Gran (statt der theoretischen 1,6412 Gran) Schwefel fand. Die Formel $SbS_3 + HO$ würde 5,08 pCt. Wasser verlangen.

Wir machen übrigens darauf aufmerksam, dass R. Fresenius*) in bei 100° getrocknetem, durch Schwefelwasserstoff gefälltem Dreifach-schwefelantimon noch bis zu 2,7 pCt. Wasser fand, W. P. Dexter**) dagegen (gelegentlich einer Untersuchung über die schwefelsauren Salze des Antimonoxyds), nur einen Betrag an Wasser, welcher 1 pCt. nicht erreichte.

Ueber die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenik. W. Stromeyer***) hat nun selbst Angaben über seine von Chr. Rump†) empfohlene Methode der Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen mittels Schwefelwasserstoffs in stark salzsaurer Lösung gemacht.

Löst man 2 Grm. Brechweinstein in 115 Grm. reiner, officineller Salzsäure von 1,124 spec. Gew. und sättigt man dann mit Schwefelwasserstoff, so wird Schwefelantimon nicht ausgeschieden, wohl aber Schwefelarsen, wenn Arsen vorhanden ist, und zwar um so besser, wenn die gesättigte Flüssigkeit einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. Die Trennung beider Körper gelingt aber nur dann bequem, wenn die Flüssigkeit hinreichend sauer ist. In einer Lösung von 2 Grm. Brechweinstein in 100 Grm. der Säure wurde bereits während der Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas auf der Oberfläche etwas Schwefelantimon ausgeschieden, welches sich jedoch beim Erwärmen wieder auflöste. Von stärkerer Säure genügt ein geringeres Quantum. Auch ist es nöthig das Zuleitungsrohr für das Schwefelwasserstoffgas erst mit Salzsäure auszuspülen, um eine Ausscheidung von Schwefelantimon in dem in die Flüssigkeit eintauchenden Schenkel zu verhüten, und dieses zu wiederholen, falls man das Glas zum Umschütteln behufs der Absorption des Gases unten weggenommen hatte.

Von einem Brechweinstein, welcher auf die Weise bereitet worden war, dass die Arsen enthaltende Antimonchlorürlösung vor ihrer Fällung

*) Anleitung z. quant. chem. Analyse. 5. Aufl. p. 951.

**) Sillim. americ. Journ. [II.] Bd. 45. p. 78.

***) Archiv d. Pharm. Bd. 139 durch Zeitschr. d. öster. Apothekerver. Bd. 7 p. 558.

†) Diese Zeitschr. Bd. 8 p. 503

durch Wasser einer Kochung in einer Retorte so lange unterworfen war, bis die abtropfende Flüssigkeit mit Wasser sich stark milchig trübte, und von welchem etwa 0,3 Grm. auf einem Eisenblech mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln verkohlt, einen nur sehr entfernten, momentanen knoblauchartigen Geruch entwickelten, wurden 2 Grm. in 115 Grm. der oben erwähnten Säure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und 12 Stunden lang in einer Sandcapelle stehen gelassen. Es war kein Niederschlag entstanden, sondern es hatte sich auf dem Boden des Glases nur ein weisslicher Anflug von Schwefel gebildet. 4 Grm. dieses Brechweinsteins wurden nun mit 0,002 Grm. arseniger Säure innig gemischt. 0,3 Grm. des Gemisches gaben nach der Verkohlung einen allerdings sehr schwachen, aber für feine Nasen unverkennbaren Geruch nach Arsen ab. Die Lösung von 2 Grm. desselben in Salzsäure, wie oben angegeben hergestellt, zeigte schon während des Hindurchleitens des Schwefelwasserstoffgases eine Trübung mit gelblichem Schein, und während der Digestion in der Sandkapelle hatte sich bereits nach wenigen Stunden unverkennbares gelbes Schwefelarsen in solcher Menge abgeschieden, dass die Hälfte desselben auch hinreichend charakteristisch gewesen sein würde.

Während der Verf. nun auf der einen Seite der Ansicht ist, dass diese Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen nichts zu wünschen übrig lasse und geeignet erscheine, die Geruchsprobe ganz aus der Pharmacopöe zu verdrängen, schreibt er andererseits den schwach knoblauchartigen, beim Verkohlen des Brechweinsteins eintretenden Geruch, welcher nach Ramp vom Antimon selbst herrühren soll, doch einer auf andere Weise nicht mehr nachweisbaren Spur von Arsen zu.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chemischen Analyse. Nach Untersuchungen von Adolf Lieben*) ist die Bildung des Jodoforms die empfindlichste Reaction zur Auffindung

*) Annal. der Chemie etc. Supplementbd. 7, p. 218.

des Alkohols. In dem einfachsten Falle, wenn es sich darum handelt, Alkohol in wässeriger Lösung nachzuweisen, erwärmt man dieselbe in einem Probirrohr und trägt einige Körnchen Jod und wenige Tropfen Kalilauge (so viel als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist) in die warme Flüssigkeit ein. Wenn die Menge Alkohol nicht zu gering ist, erfolgt sogleich eine Trübung und es bildet sich ein citrongelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform. Es ist im Allgemeinen zweckmässig einen Ueberschuss vom Kali relativ zum Jod zu vermeiden. Bei manchen von den später zu besprechenden Substanzen, die gleichfalls Jodoform geben, z. B. bei einigen Aldehyden, ist es meist sogar eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Reaction. Man muss ferner vermeiden, zum Sieden zu erhitzen, da nicht allein Alkohol, sondern auch Jodoform leicht mit den Wasserdämpfen fortgeht. Die Erwärmung ist sogar nicht absolut erforderlich, die Reaction findet vielmehr auch in der Kälte, aber in diesem Falle sehr viel langsamer statt. In der That schon bei $^{1}/_{200}$ Verdünnung braucht es, wenn die Reaction in der Kälte angestellt wird, eine längere Zeit, bis der Jodoformniederschlag sich zeigt. In der vorher erwärmten Flüssigkeit hingegen erhielt man selbst bei $^{1}/_{1000}$ Verdünnung, wo nicht gleich, doch noch in der ersten halben Stunde einen Niederschlag. Bei $^{1}/_{2000}$ Alkohol in Wasser kann man noch mit Sicherheit auf das Erscheinen eines freilich nur sehr geringen Niederschlags rechnen, doch muss man in diesem Falle, gleichviel ob die Reaction in der Kälte oder in der Wärme angestellt wurde, über Nacht stehen lassen; der gelbe Niederschlag findet sich dann mitunter auf der Oberfläche schwimmend. In zweifelhaften Fällen bringt man den Niederschlag unter das Mikroskop, die sechsseitigen Tafeln oder mitunter sechsstrahligen Sterne des Jodoforms sind leicht zu erkennen. Auch die Leichtigkeit, mit der beim Sieden das Jodoform sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, dient zur Charakteristik. —

Die beschriebene Reaction ist sehr bequem, um bei Trennungen, die mittelst wiederholter Destillationen ausgeführt werden, zu erkennen, wie weit jede einzelne Destillation fortgesetzt werden muss, um von der abzuscheidenden Substanz, sei es Alkohol oder ein anderer Jodoform gebender Körper, nichts zu verlieren. Sobald die Reaction sehr schwach wird, unterlässt man die Destillation. Verf. behält sich vor, weitere Versuche, ob sich auch eine quantitative Bestimmung des Alkohols auf diese Reaction gründen lässt, anzustellen.

Um Aether auf Alkohol zu prüfen, schüttelt man ihn mit etwas Wasser, trennt die Schichten und untersucht dann die wässerige Schicht in der beschriebenen Weise, wobei durch die gelinde Erwärmung der gelöste Aether wenigstens grösstentheils verjagt wird.

Folgende sind nun die von Lieben untersuchten Körper, wobei die Reaction stets mit wässerigen Lösungen derselben genau in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde:

Aceton gibt in wässeriger Lösung reichlich Jodoform. Die Reaction scheint für Aceton fast noch empfindlicher als für Alkohol.

Aepfelsäure gibt kein Jodoform.

Aethylacetat gibt Jodoform.

Aethylaether gibt die Reaction nicht.

Aethylchlorür, Aethylenbromür, Aethylenchlorür gaben die Reaction nicht.

Aethylenoxydhydrat siehe Glycol.

Aldehyd gibt Jodoform. Reaction empfindlicher als für Alkohol. Man nimmt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor.

Ameisensäure, Amylalkohol gaben sie nicht.

Amylen (vielleicht Amylwasserstoff enthaltend) gibt Jodoform.

Anissäure, Benzoësäure, Benzaldehyd gaben solches nicht.

Benzol gab Spuren (wohl nur Folge einer Verunreinigung).

Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure gaben nicht.

Buttersäurealdehyd gibt Jodoform.

Butylalkohol, normaler primärer aus Aldehyd dargestellt, gibt die Reaction.

Butylalkohol (Gährungsproduct) schwache Reaction. Lieben hält es für wahrscheinlich, dass der reine Gährungsalkohol die Reaction nicht zeigt.

Butylalkohol, secundärer (aus Bichloraether durch Umwandlung in Aethylchloraether mittelst Zinkaethyls, Behandlung mit Jodwasserstoffsäure dargestellt), gibt die Reaction.

Caprylalkohol (aus Ricinusöl) gibt Jodoform.

Chloraethyl, siehe Aethylchlorür.

Chinasäure gibt Jodoform.

Chloralhydrat, Chlorkohlenstoff (CCl_4) gaben es nicht.

Chloroform sehr gering, offenbar Folge einer Verunreinigung mit Alkohol.

Citronensäure gibt nicht.

Dulcin sehr gering, siehe Kohlenhydrate.

Essigsäure gibt nicht.

Essigaether, siehe Aethylacetat.

Glycerin, Glycol, Glycocoll, Harnsäure nicht.

Holzgeist, siehe Methylalkohol.

Isäthionsäure gibt nicht.

Kohlenhydrate. Verf. erhielt mit Rohrzucker, Trauben-, Milchzucker, Sorbin, Dextrin nur sehr geringe Niederschläge. Zum Auffinden von Zuckerarten in einer Lösung ist die Reaction nicht brauchbar.

Korksäure, Leucin, Mannit gaben die Reaction nicht.

Meconsäure gibt Jodoform.

Methylalkohol gibt kein Jodoform*).

Methylbenzol gibt Jodoform.

Methylbutyrat gibt Jodoform.

Methylbutyryl ebenfalls.

Milchsäure, gewöhnliche, gibt Jodoform, indem gleichzeitig Oxalsäure entsteht.

Milchsäure aus Pferdefleisch. Bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Oxalsäure, Phenol, Pikrinsäure gaben die Reaction nicht.

Propionsäurealdehyd gibt Jodoform. Reaction ist sehr empfindlich, wie bei Acetaldehyd, am besten in sehr verdünnten Lösungen.

Propylalkohol, normaler, aus dem Aldehyd dargestellt, gibt Jodoform.

Salicin, Salicylsäure, Schleimsäure, Sebacylsäure, Schwefelkohlenstoff geben die Reaction nicht.

Terpentinöl gibt Jodoform.

Toluol, Traubensäure, Valeral, Valeriansäure, Weinsäure, Zimmtsäure gaben die Reaction nicht.

Zucker, siehe Kohlenhydrate.

Ein allgemeines, in wenig Worte fassbares Gesetz über die Beziehung zwischen dem Stattfinden der Jodoformreaction und der Constitution der untersuchten Substanz, lässt sich jetzt noch nicht aufstellen. Wohl aber scheint es, dass sich eine theoretische Bedeutung der Reaction neben ihrer praktischen Brauchbarkeit nicht verkennen lässt. Man wird sie z. B. benutzen können, um gewisse sehr ähnliche isomere Alkohole, normalen Butylalkohol vom Gährungsalkohol, Amylalkohol vom Amylenhydrat

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., VII. Supplementbd. p. 377.

(von dem Verf. glaubt, dass es $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH.OH\\C\ldots\end{array}\right.$ enthält und daher Jodoform geben wird) leicht und schnell von einander zu unterscheiden. Bei der Untersuchung von Substanzen unbekannter Constitution kann sie, vorausgesetzt, dass sie an der reinen Substanz beobachtet wird, einen nützlichen Fingerzeig geben. Wünschenswerth in praktischer wie theoretischer Hinsicht ist es nur, die Liste von Jodoform liefernden Substanzen bald zu vervollständigen.

Prüfung des Glycerins auf Buttersäure. Nach Perutz*) entdeckt man die Gegenwart von Buttersäure im Glycerin leicht, sobald man dasselbe mit ein wenig Alkohol und concentrirter Schwefelsäure gelinde erhitzt. Bei Gegenwart von Buttersäure wird hierbei Aethylbutyrat gebildet, welches an dem charakteristischen Ananas-Geruch leicht erkannt werden kann.

Eine Reaction der Ameisensäure. Erhitzt man eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali mit Ameisensäure zum Kochen, so tritt, wie P. Guyot**) beobachtete, Reduction unter Abscheidung von braunem Manganhyperoxyd ein. — Nach Chapman und Smith***) bewirkt bekanntlich Weinsteinsäure eine gleiche Reduction, während Citronensäure sich indifferent verhält.

Ueber die Einwirkung des Chloroforms etc. auf eine alkalische Kupferlösung. Dass Chloroform eine alkalische Kupferlösung in der Hitze reducirt, ist nicht mehr neu.†) Nach E. Baudrimont's††) Versuchen ist aber diese Reaction so empfindlich, dass man nur 1—2 Tropfen Chloroform mit 100 CC. Wasser zu vermischen braucht, um eine Flüssigkeit zu erhalten, die beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung eine sofortige Reduction unter Ausscheidung von Kupferoxydul bewirkt. Offenbar zersetzt sich das Chloroform hierbei unter Bildung von Chlorkalium und kohlensaurem Kali, denn nach angestellten quantitativen Versuchen reducirt 1 Mol. Chloroform 2 Mol. Kupferoxyd. Die Zersetzung erfolgt dann nach folgender Gleichung:

$$CHCl_3 + 5\,KHO + 2\,CuO = Cu_2O + 3\,KCl + K_2CO_3 + 3\,H_2O.$$

---

*) Journ. de Chimie médicale 1869, p. 508.

**) Journ. de Chimie médicale 1869, p. 509.

***) Diese Zeitschrift Bd. 7, p. 264.

†) Diese Zeitschrift Bd. 8, p. 99.

††) Journ. de Pharm. et de Chim. Tom. 9, p. 410.

Wie das Chloroform, so reduciren auch alle diejenigen Körper die Kupferlösung, welche beim Erwärmen mit Kali Chloroform liefern. Hierhin gehören das Chloral, die Trichloressigsäure, die zusammengesetzten Perchloräther etc. Bromoform wirkt allerdings auch reducirend, aber weit weniger energisch, die Reduction ist wie beim Jodoform nur beim Erhitzen auf 120° C. in zugeschmolzenen Röhren vollständig. Viele andere Chlorverbindungen, wie der Chlorkohlenstoff, das Dichloräthylchlorür, Aethylenchlorür und -bromür verhalten sich der Kupferlösung gegenüber indifferent. Die Reaction kann daher recht wohl benutzt werden, um Aethylenchlorür auf einen etwaigen Gehalt an Chloroform zu prüfen und es davon zu befreien. Es ist diess eine nicht unwichtige Thatsache, da das Aethylenchlorür schon seit längerer Zeit Eingang in den Arzneischatz gefunden hat und bei seinem ziemlich hohen Preis leicht einer Fälschung mit Chloroform ausgesetzt ist. Wie weit die fragliche Reaction zur quantitativen Bestimmung des Chloroforms brauchbar ist, müssen weitere Versuche erst feststellen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode. Zu dieser Methode machen Thudichum und Wanklyn*) folgende Bemerkungen: Zur Austreibung der Luft kann man, wie schon Maxwell Simpson gezeigt hat, die Luftpumpe sehr wohl entbehren, da dieselbe so vollständig durch Kohlensäure gelingt, dass 50 CC. derselben nicht über 0,01 CC. Luft enthalten. Zur Entwickelung der Kohlensäure empfehlen die Verf. ein Gemenge von kohlensaurem Natron und doppelt chromsaurem Kali. Beide Salze werden, jedes für sich, gut getrocknet resp. geschmolzen, darauf gepulvert und gemischt. Schon eine kleine Menge dieser Mischung reicht zum vollständigen Austreiben der Luft hin. Der von Frankland gemachte Vorschlag, das bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas sich immer in geringer Menge bildende Stickoxydgas zu entfernen, wurde von den Verff. als vorzüglich bewährt gefunden. Zu diesem Zweck liest man zuerst das Gasvolum ab, lässt darauf eine kleine Menge Sauerstoff zutreten, entfernt den Ueberschuss desselben, der nicht zur Oxydation des Stickoxyds verwendet wurde, durch pyrogallussaures Kali und liest zum zweitenmal ab. Das Mittel beider Ablesungen gibt das wahre Volum

*) Journ. of the chem. soc. 2 Ser. Vol. 7, p. 293.

des Stickstoffs. Man sollte auch nie über Wasser messen, sondern über Quecksilber, da die geringe Menge von Sauerstoff, welche das Wasser enthält, bei Anwendung grösserer Wassermengen leicht eine Fehlerquelle bewirken kann.

Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen. A. H. Pearson *) bedient sich zur Bestimmung des Schwefels in nicht flüchtigen organischen Verbindungen der folgenden Methode. Die abgewogene Substanz übergiesst man in einer Porzellanschale mit starker Salpetersäure (39⁰ B.), welche selbstverständlich frei von Schwefelsäure sein muss, setzt chlorsaures Kali zu und erwärmt gelinde, nachdem man die Schale mit einem Glastrichter bedeckt hat, dessen Hals in rechtem Winkel umgebogen ist. Den Trichter wählt man von solcher Beschaffenheit, dass er, in die Schale hineinragend, nach allen Seiten möglichst vollständig schliesst. Man setzt nach und nach neue Quantitäten von chlorsaurem Kali zu und unterbricht die Operation, sobald die Oxydation beendigt ist. Die zur Zersetzung nöthige Menge von chlorsaurem Kali, ebenso wie die Dauer der Einwirkung, richtet sich nach der Natur der Substanz. Zur vollständigen Oxydation von 1 Grm. Schwefelcyankalium sind nur 5—10 Minuten, dagegen zur Oxydation von 1 Grm. Schwefel $^3/_4$ bis 1 Stunde erforderlich. Verfasser bestimmte nach dieser Methode den Schwefel in Schwefelcyankalium, in vulkanisirtem Kautschuk, in verschiedenen Sorten von Anthracit und bituminösen Kohlen etc. Die gebildete Schwefelsäure wird schliesslich als $Ba SO_4$ gefällt und zur Entfernung von anhängendem salpetersaurem Salz zuerst mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, später mit Wasser ausgewaschen.

Methode der Schwefelbestimmung. Zur Bestimmung des Schwefels in flüssigen oder festen, nicht sehr flüchtigen Kohlenstoffverbindungen, die frei sind von unverbrennlichen Bestandtheilen operirt Mulder**) in folgender Weise: Von der fraglichen Substanz wird etwas in einem Porzellanschälchen abgewogen, mit einer bekannten Menge salpetersauren oder essigsauren Bleioxyds in fein zertheiltem Zustande gemischt, darauf Salpetersäure, (deren Stärke von der Art der Substanz abhängig ist) und einige Krystalle von salpetersaurem Ammon hinzugethan, eingedampft, geglüht und gewogen. Anfangs wirkt die Salpetersäure als Oxydationsmittel, dann das salpetersaure Ammon und endlich das salpetersaure

*) Von dem Verfasser eingeschickt.

**) Journ. f. pr. Chemie Bd. 106, p. 444.

Blei. Bekannt ist die Menge Bleioxyd, welche von dem salpetersauren oder essigsauren Bleioxyd herstammt, so dass man aus der Gewichtszunahme des Gefässes die Quantität Schwefelsäure und daraus den Schwefelgehalt kennen lernen kann. Die Methode soll sehr genaue Resultate liefern und zwar auch bei Verbindungen, die ausser Schwefel Jod oder Brom enthalten. Sie ist auch anwendbar auf Verbindungen, die ausser Schwefel zugleich Blei enthalten und in vielen anderen Fällen. Sie muss auch anwendbar sein zur Bestimmung des Phosphors in phosphorhaltigen Kohlenstoffverbindungen, im Allgemeinen zur Bestimmung aller Grundstoffe, die von Salpetersäure zu Producten oxydirt werden, welche mit Bleioxyd beständige Verbindungen geben.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die neueste Gestalt des Polaristrobometers (Saccharimeters, Diabetometers.) H. Wild *) hat sein Saccharimeter, welches in dieser Zeitschrift Bd. 3 S. 498 beschrieben wurde, wesentlich verbessert. Da die Beschreibung des Instrumentes keinen Auszug gestattet, so müssen wir uns hier damit begnügen, auf das Original zu verweisen.

Zur Analyse der Gold- und Platinsalze organischer Basen. C. Scheibler **) befolgt bei der Analyse der Gold- und Platinsalze organischer Basen eine Methode, bei der sowohl die Substanz erhalten bleibt, als auch die gleichzeitige Chlorbestimmung, welche als Controle für die Bestimmung der Metalle, sowie zur Vervollständigung der Analyse von Nutzen ist, sich ausführen lässt. Diese Methode besteht darin, dass man eine abgewogene Quantität des Gold- oder Platinsalzes in Wasser löst oder bei schwer löslichen Verbindungen nur darin suspendirt und mit metallischem Magnesium in Berührung bringt, wobei das Gold oder Platin unter Wasserstoffentwickelung im metallischen Zustande gefällt wird. Man operirt in der Kälte, oder bei schwer löslichen Salzen auf dem Wasserbade; man kann auch die Flüssigkeit ansäuern, jedoch mit einer Säure, die nicht Salzsäure sein darf, falls man neben dem Metall noch eine Chlorbestimmung vornehmen will. Zur Abscheidung der Metalle verwendet man am besten das im Handel vorkommende bandförmige Magnesium, welches hinreichend rein ist. — Die mittelst Magnesiums abgeschiedenen Metalle lassen sich leicht durch Decantation durch

*) Polytechn. Journal Bd. 194, p. 338.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 2, p. 295.

ein Filter auswaschen. Ist diess geschehen, so beseitigt man die Filtrate, welche zur Chlorbestimmung dienen und wäscht das Metall dann nochmals mit Wasser, dem Salzsäure zugesetzt ist, um überschüssiges Magnesium oder etwa gebildetes Magnesiahydrat zu beseitigen. Zuletzt bringt man das Metall vollständig auf das Filter, trocknet, glüht und wägt. Die Resultate sind völlig genau, während man bei der gewöhnlichen Methode leicht Verlust durch Schäumen und Sprühen, oder ein zu grosses Gewicht durch Einschluss von Kohle erhalten kann u. dgl. m.

Werthbestimmung der Chinarinden. A. E. Vogl *) bediente sich zur Analyse der Chinarinden, mit geringen Modificationen, der zuerst von Fr. Schneider **) angegebenen Methode. 40 Grm. gepulverte Rinde werden mit 10 Grm. Aetzkalk, den man mit Wasser zu einem dünnen Brei anmacht, innig gemengt und das Gemisch getrocknet. Hierdurch werden die Chinasäure und das Chinaroth an den Kalk gebunden und zugleich die Basen frei gemacht. Die getrocknete Masse wird dann zerrieben und mit 90 pCt. Alkohol zu wiederholten Malen kochend ausgezogen. Es reichen hierzu in allen Fällen circa 600 CC. Alkohol vollkommen aus. Hierauf wird filtrirt und das je nach den Rindensorten grüngelbe bis braunrothe Filtrat zur Entfernung des Kalks und, um die Basen zu binden, mit verdünnter Schwefelsäure (circa 5 CC.) versetzt. Nach Entfernung des gefällten Gypses durch Filtration wird die Flüssigkeit durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand auf ein kleines Volum eingedampft. Beim Erkalten scheiden sich braune Flocken einer harzartigen, vanilleartig riechenden Substanz aus. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit soviel Natronlauge, als zur vollständigen Fällung der Alkaloïde nöthig ist. Meist scheiden sich diese in einem ziemlich hohen Grade der Reinheit als weisse, käseartige oder als krystallinisch-flockige Massen aus. Der Niederschlag wird auf einem Filter von bekanntem Gewicht gesammelt, mit möglichst geringen Mengen kalten Wassers gewaschen und nach dem völligen Trocknen gewogen. Zur weiteren Trennung der Basen wurde die Alkaloïdmasse in einem Kölbchen mit circa 5 CC. Aether 24 Stunden lang digerirt, die ätherische Lösung filtrirt, der Rückstand mit Aether nachgewaschen und hierauf in Alkohol aufgenommen. Die ätherische und die alkoholische Lösung für sich verdunstet, gab einen bald amorphen, bald einen in mehr oder weniger schönen

*) Neues Jahrbuch f. Pharm. Bd. 33, p. 1.

**) Diese Zeitschrift Bd. 8, p. 86.

Krystallen sich darbietenden Rückstand. Dieser wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der filtrirten sauren Lösung die Basen durch eine auf den Titer der Schwefelsäure gestellte Natronlauge ausgefällt.

Bestimmung des Zuckers im Traubenmost. Zur Bestimmung des Zuckers im Traubensaft befolgen Pollacci und Pasquini*) folgende Methode. 5 Gramm Trauben werden zerdrückt, der Saft in einem leinenen Tuche ausgepresst und der Rückstand sorgfältig ausgewaschen. Zu der erhaltenen Flüssigkeit setzt man einige Tropfen Bleiessig, lässt den entstandenen Niederschlag sich absetzen, gibt wieder einige Tropfen Bleiessig zu und fährt so fort bis auf erneuerten Zusatz keine Trübung mehr entsteht. Darauf wird filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen und das überschüssig zugesetzte Bleioxyd aus dem gesammten Filtrat mit kohlensaurem Natron gefällt. Man filtrirt zum zweiten Mal, wäscht aus und bringt die Flüssigkeit auf 100 CC., in welcher nun mit Fehling'scher Lösung der Zucker bestimmt wird.

Bestimmung der mittleren Grösse der Stärkemehlkörner. Nach Schönn**) bringt man zu diesem Zweck äusserst wenig trockenes Stärkemehl auf einen Objectträger, legt ein feines Deckgläschen lose darauf, wendet ein System an, welches etwa 20 Körner im Gesichtsfeld sehen lässt und zeichnet mittelst eines Zeichenprismas die Umrisse aller Körnchen auf. Darauf verschiebt man den Objectträger etwas und zeichnet wieder das neue Gesichtsfeld ab, wobei man darauf zu achten hat, dass man solche Bilder ausschliesst, in denen sich Körnchen gegenseitig verdecken, was bei sehr geringer Menge ursprünglich auf den Objectträger gebrachten Mehls leicht ist. Diese Operationen wiederholt man etwa fünfmal, indem man die Umrisszeichnungen auf demselben Blatt Papier ausführt. Hierauf schneidet man mit einer Scheere die einzelnen gezeichneten Körnchen sorgfältig aus, wiegt dieselben auf feiner Wage, dividirt das Gewicht durch die Anzahl der Körnchen und erfährt so das mittlere Gewicht eines Papierstärkemehlkorns. Durch Vergleichung dieses Gewichts mit demjenigen einer Kreisfläche von bekanntem Durchmesser aus demselben Papier erfährt man den Durchmesser des mittleren Papierstärkekorns, und aus der bekannten Vergrösserung der Zeichnung ergibt sich der mittlere Durchmesser der kreisförmig gedachten Stärkemehlkörner.

---

*) Journ. de Pharm. et de Chimie 1870, p. 80.

**) Polytechn. Journal Bd. 195, p. 469.

Man habe z. B. gefunden, dass 100 Papierstärkekörner 722 Milligramm wiegen, so ist das mittlere Gewicht 7,22 Milligrm. Schneidet man aus demselben Papier eine Kreisfläche von 30 Millim. Halbmesser, also 2828,5 Quadratmillimeter Inhalt und findet, dass diese Papierscheibe 65 Milligrm. wiegt, so wird der Inhalt des mittleren Papierstärkekörnchens nach der Proportion $\frac{7,22}{65} = \frac{x}{2828,5}$ gefunden: $x = \frac{2828,5 \,.\, 7,22}{65} = 314,22$ Quadratmillimeter. Der Halbmesser r kann jetzt leicht aus der Gleichung $r^2 \pi = 314,22$ oder $r^2\, 3\frac{1}{7} = 314,22$ erhalten werden. Demnach ist $r^2 = \frac{314,22 \,.\, 7}{22} = \frac{2199,54}{22}$, also sehr nahe $= \frac{2200}{22} = 100$; folglich $r = 10$ Millimeter. Da nun die Vergrösserung der Zeichnung ein für alle Mal bekannt ist, so kennt man jetzt auch den wirklichen mittleren Halbmesser. Ist die Vergrösserung z. B. eine 200fache, so ist im obigen Falle der wirkliche mittlere Halbmesser der Körner $= \frac{10}{200} = 0,05$ Millim. Kommt es nur darauf an, zu entscheiden, welche der verschiedenen Stärkemehlsorten die grössten Körner hat, so erspart man selbstverständlich alle Rechnung, da die Gewichte der gleichen Anzahl Papierstärkekörner der verschiedenen Sorten diess unmittelbar angeben, vorausgesetzt, dass diese Zahl genügend hoch gewählt ist. Bei den kleinsten Stärkemehlsorten muss man Immersionssyteme anwenden. Um bei starker Vergrösserung ein lichtstarkes Bild zu erhalten, wendet Schönn über dem Spiegel ein Beleuchtungssystem von Hartnak an. Dass obige Methode auch auf andere Gegenstände als Stärkemehl anwendbar, ist einleuchtend.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln. Nach F. Stohmann*) bedient man sich hierzu eines Glascylinders von circa $2^1/_2$ Liter Inhalt, den man bis zu einem bestimmten Punkte mit Wasser füllt, indem man ein an einer Metallplatte (die man quer über den Glascylinder legt) befestigtes, unten bis zu einer Nadelspitze abgeschliffenes und in den Glascylinder hinabreichendes Messingstäbchen als

*) Polytechn. Notizblatt 1869, p. 205.

Maass benutzt. Anfangs giesst man rasch Wasser ein, bis dieses noch ungefähr 2 Linien weit von der Spitze des Messingstäbchens entfernt ist und bis man das Spiegelbild des Stäbchens im Wasser erscheinen sieht. Dann giesst man mit grösster Vorsicht nach und beachtet dabei, wie sich das Spiegelbild immer mehr der Spitze nähert. Sobald zwischen beiden nur noch ein sehr geringer Abstand bleibt, fügt man die letzten Tropfen Wasser mit einer Pipette hinzu und hört mit dem Zusatz des Wassers auf, sobald das Spiegelbild die Spitze berührt, ein Punkt, den man ausserordentlich scharf beobachten kann, da ein einziger Tropfen in einem sehr weiten Cylinder das Einstehen des Wasserniveaus anzeigt. Hat man dieses erreicht, so nimmt man das Messingstäbchen fort und bringt 6 bis 8 gewogene Kartoffeln hinein, die man nach dem Wägen schwach befeuchtet und mit einem reinen leinenen Tuche wieder abgetrocknet hat. Die Flüssigkeit steigt dabei natürlich im Glascylinder so viel als dem Volumen der Kartoffeln entspricht. Um diesen Werth nun zu finden, legt man ein zweites Messingstäbchen, welches in der Mitte einer Metallplatte befestigt, jedoch weit kürzer als das erste ist und gleichfalls nach abwärts in den Glascylinder hinabreicht, auf den Cylinder, und lässt aus einer Bürette von 200 CC. Inhalt, die in 0,2 CC. getheilt ist und an der man mit dem Schwimmer noch 0,1 CC. ablesen kann, so lange Wasser nachfliessen, bis das Niveau bei dem zweiten Stäbchen einsteht. Die Quantität des Wassers, welches aus der Bürette zugelassen wird, zu der, welche durch die Kartoffeln verdrängt ist, hinzuaddirt, entspricht daher dem Inhalte des Cylinders, welcher zwischen den beiden Spitzen liegt. Da man nun durch einen besonderen Versuch leicht das Volum des Wassers bestimmen kann, welches erforderlich ist, um den zwischen den beiden Spitzen liegenden Raum zu füllen, so braucht man hiervon nur das aus der Bürette zugesetzte Wasser abzuziehen, um das Volum des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers zu finden. Das bekannte Gewicht der Kartoffeln, dividirt durch das so gefundene, in CC. ausgedrückte Volum, gibt ihr spec. Gewicht.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Auffindung von Aetznatron in gewöhnlicher Soda. C. Müller jun. *) hatte die Beobachtung gemacht, dass die gewöhnliche Soda eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali ($^1/_{10000}$) grün färbt, und angegeben, dass dieser Farbenwechsel durch einen geringen Gehalt der Soda an Aetznatron verursacht werde, weshalb er das genannte Salz als ein Prüfungsmittel der Soda auf Aetznatron empfahl. Eine ähnliche, nur nicht so empfindliche Reaction sollte Aetzkali hervorbringen. — Die Redaction des neuen Jahrbuchs für Pharmacie hat schon an einer anderen Stelle **) darauf aufmerksam gemacht, dass die beschriebene Einwirkung der gewöhnlichen Soda muthmaasslich von Spuren von Schwefelnatrium herrühre, indem reine Alkalien, wenn Staub oder andere organische Substanzen fern gehalten werden, in verdünnteren Lösungen auf übermangansaures Kali nicht einwirken und auch E. Bohlig ***) kommt zu demselben Resultat.

Bohlig vermischte frisch aus reinem kohlensaurem Kali bereitete Aetzlauge, um sicher zu sein, dass die Flüssigkeit von organischen, überhaupt von oxydirbaren Stoffen vollkommen frei sei, tropfenweise mit einer Lösung von reinem übermangansaurem Kali, bis nach längerem Kochen das Gemisch noch deutlich grün gefärbt erschien, brachte den kleinen Ueberschuss von mangansaurem Kali mittelst eines Tropfens einer Eisenvitriollösung zum Verschwinden und füllte die so erhaltene Lauge nach dem Klären auf Flaschen. Einige Cubikcentimeter dieser Lauge (1:10) wurden nun mit 2 bis 3 Tropfen Chamäleonlösung (1 : 10000) versetzt, die Flüssigkeit zeigte sich deutlich roth gefärbt und spielte nach

---

*) Neues Jahrbuch f. Pharm. Bd. 32, p. 92.

**) Bd. 32, p. 218.

***) Polytechn. Notizblatt Bd. 25, p. 65.

Verlauf einiger Minuten in's Bläuliche. — Natronlauge zeigte ganz dasselbe Verhalten. — Wurden nun die Laugen nach und nach mit reinstem Wasser verdünnt (zuletzt bis zu $^1/_{500}$) und mit einigen Tropfen der dünnen Chamäleonlösung versetzt, so wurde in keinem einzigen Falle eine Grünfärbung wahrgenommen; die Flüssigkeiten blieben lange Zeit unverändert roth, Spuren von Zucker, Lackmus, Ferrocyankalium, Rhodankalium, unterschwefligsaurem Natron etc. bewirkten dagegen, dass die rothe Farbe fast augenblicklich in das schönste Grasgrün überging. Letztere Farbe zeigte sich übrigens in verschiedenem Grade constant, bei unterschwefligsaurem Salz war sie schnell vorübergehend, bei Rhodankalium hielt sie verhältnissmässig lange an.

Es genügt von unterschwefligsaurem Natron $^1/_{500}$, um mit einem Tropfen der Aetzlauge das übermangansaure Salz auf das Schönste und Bestimmteste grün zu färben. Einem Gehalt an demselben neben Aetznatron, welche in fast allen käuflichen calcinirten Sodasorten anzutreffen sind, schreibt der Verf. die Reaction zu, indem er noch hervorhebt, dass man, wenn man zufällig eine Soda unter Händen habe, welche von oxydirbaren Stoffen frei sei, mit übermangansaurem Kali vergebens nach Aetznatron suchen würde, wenn man nicht etwa vorher unterschwefligsaures Natron zusetzen wolle, unter welcher Bedingung eine verdünnte Lösung des übermangansauren Salzes als empfindliches Reagens, übrigens nicht auf Natron allein, sondern auf alle ätzenden Alkalien und alkalische Erden überhaupt betrachtet werden könne, indem Kalk, Baryt und Strontian sich ebenso verhielten.

Zur Bestätigung der Angaben von Bohlig etc. verweisen wir noch auf die Versuche von H. Trommsdorff*) zur Darstellung eines reinen Alkalis, welches das übermangansaure Kali unverändert lässt.

Ueber die Trennung von Kali- und Natronsalpeter. C. Schultz**) macht darauf aufmerksam, dass die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit des Kali- und des Natronsalpeters in Salpetersäurehydrat zur Trennung beider Salze dienen könnte. 1 Thl. Kalisalpeter erfordert 1,4 Thl., 1 Thl. Natronsalpeter 66 Thl. Salpetersäurehydrat zur Lösung. Die Löslichkeit des Natriumsalzes scheint durch die Gegenwart von Kalisalpeter nicht merklich verändert zu werden; auch ist die Löslichkeit wenig von der Temperatur abhängig, denn aus den warm gesättigten Lösungen

*) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 346.

**) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 5, p. 531.

in reinem Salpetersäurehydrat wurde beim Abkühlen keine Ausscheidung erhalten. Eine mit Natronsalpeter gesättigte Salpetersäure lässt von einem Gemenge von Kali- und Natronsalpeter letzteres Salz ungelöst. Enthält die Salpetersäure jedoch viel Untersalpetersäure, so ist die Löslichkeit des Natronsalzes beträchtlich grösser und bei Zusatz von getrocknetem Kalisalpeter scheidet sich ein Theil des Natronsalpeters aus. — Für eine technische Prüfungsmethode hält der Verf. die Anwendung der Salpetersäure freilich doch für unangenehm; es würde dabei aber auch der Natriumgehalt des Rohsalpeters, der als Kochsalz darin enthalten ist, im Rückstande verbleiben. — Natürlich würde sich dieser Rückstand nicht durch Filtriren, sondern nur durch Abgiessen erhalten lassen.

Zur Unterscheidung des Colonialzuckers vom Rübenzucker empfiehlt A. Vogel*) theils deren Unterschiede im specifischen Gewicht, theils ihr abweichendes Verhalten gegen Indigocarmin zu benutzen. Das spec. Gewicht des Colonialzuckers verhält sich im Durchschnitt zu dem des Rübenzuckers wie 20 : 19. Die Bestimmung der Dichtigkeiten geschieht mittelst volumetrischer Messung des durch gewogene grössere Stücke der Zuckerarten verdrängten absoluten Alkohols.

Die schon länger bekannte Thatsache, dass Rübenzucker mit Indigocarmin einer höheren Temperatur ausgesetzt, die blaue Farbe des letzteren in Grün überführt oder eine gänzliche Entfärbung veranlasst, bestätigte der Verf. in zahlreichen Fällen, sowie ferner, dass eine concentrirte Colonialzuckerlösung eine weit höhere Temperatur verträgt, ehe eine theilweise Entfärbung des Indigocarmins wahrgenommen wird, als eine concentrirte Rübenzuckerlösung. Er hält es für wahrscheinlich, dass diese Reaction von einem geringen Gehalt an salpetersauren Salzen, möglicherweise auch an Traubenzucker im Rübenzucker herrührt.

Der Verf. hebt auch noch hervor, dass das Nessler'sche Reagens in Rübenzuckerlösungen meistens deutliche Reaction auf Ammoniak zeige, in der Lösung des Colonialzuckers dagegen gewöhnlich gar nicht oder doch in weit geringerem Grade.

Ed. Schaer**) ist der Ansicht, dass die Differenz im specifischen Gewichte der beiden Zuckerarten zu wenig auffallend und zu difficil sei, um sich als Unterscheidungsmerkmal für den gewöhnlichen praktischen

---

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 18, p. 154, durch polytechn. Notizblatt Bd. 24, p. 180.

**) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. durch polytechn. Notizblatt Bd. 24, p. 193.

Gebrauch zu eignen, dass dagegen die Reaction auf Indigoblau desto mehr Aufmerksamkeit verdiene. Er führt dieselbe übrigens, da sie durch Zufügung kleiner Mengen Alkalis wesentlich begünstigt wird und andererseits angesäuerter Jodkaliumstärkekleister mit Zink in der Rübenzuckerlösung keine Salpetersäurereaction hervorruft, mit Bestimmtheit auf im Rübenzucker enthaltene Glucose oder Levulose zurück.

Ueber die quantitative Analyse der Seifen. A. Span *) bespricht in einer ausführlichen Arbeit die Methode der quantitativen Analyse der Seifen und hebt dabei namentlich hervor, dass, wenn man die wässerige Lösung derselben mit einer bekannten überschüssigen Menge von Schwefelsäure versetze, mit Aether, zur Abscheidung der fetten Säuren, ausschüttele, die verbleibende wässerige Lösung nach Uebersättigung mit Ammon zur Trockne verdampfe, den Rückstand bei 110 ⁰ trockne, wäge, sodann unter Zuhülfenahme von kohlensaurem Ammon glühe, abermals wäge, die schwefelsauren Alkalien mit Wasser ausziehe und nach dem Abfiltriren von etwa ungelöst bleibenden fremden Beimengungen, in bekannter Weise bestimme, dass dann das Gewicht der letzteren zusammen mit dem Gewicht des aus der bekannten Schwefelsäuremenge berechneten schwefelsauren Ammons und mit dem Gewicht der beim Glühen nicht veränderten unlöslichen Beimengungen niemals dem Gewicht des Rückstandes vor dem Glühen gleichkomme, sondern sich stets, mitunter sehr beträchtlich, kleiner zeige als letzteres. Die Differenz, welche sich, selbst wenn man etwa vorhandenem Chlornatrium etc. Rechnung trägt, ergibt, beläuft sich sehr gewöhnlich auf 3 bis 4, mitunter sogar bis zu 10 p. C. Ihre Begründung findet sie in der Anwesenheit einer organischen Substanz, welche selbst in den reinsten Seifensorten vorhanden zu sein scheint und über deren chemische Natur schon wegen des Wechsels der Substanz mit den Seifensorten nicht wohl eine bestimmte Angabe gemacht werden kann. Directe Versuche des Verf. haben gezeigt, dass der in der wässerigen Flüssigkeit gelöste Aether keine Fettsäuren in dieselbe einführt. Glycerin, an welches man sodann zuerst denken könnte, war in den von dem Verf. untersuchten Seifen kein vorwiegender Bestandtheil der in Rede stehenden Einmengung. Versucht man letztere aus grösseren Mengen des Eindampfungsrückstandes der wässerigen, mit Aether behandelten Lösung der schwefelsauren Salze durch Ausziehen mit starkem Weingeist abzuscheiden, so hinterbleibt nach der Verdunstung des letzteren eine meist schwierig

*) Dingler, polytechn. Journ. Bd. 193, p. 408.

einzutrocknende, mehr oder weniger braun gefärbte Masse, die man etwa mit der eben so unbestimmten, als ihrer Zeit beliebten Bezeichnung »Extractivsubstanz« ansprechen könnte, und die namentlich bei den Seifen, welche eine grössere Ausbeute davon liefern, auch unbestimmter in ihrem chemischen Charakter wird. Meist enthält diese fremde organische Substanz einigen Stickstoff, in anderen Fällen ist sie fast völlig frei davon; häufig verbrennt sie unter starkem Russen und Hinterlassung von Kohle. Oft lassen sich darin unlösliche organische Gebilde nach dem Sammeln durch Filtration mittelst mikroskopischer Analyse als die gewöhnlichen Bestandtheile des allgemeinen Staubes (Flaumfäserchen, Stärke- und Pollenkörner etc.) erkennen. Von verschiedenen Seifensorten zeigen die organischen Stoffe jedoch die auffallendsten Abweichungen, so dass man sie in den Fällen, wo nicht eine besondere Analyse ihre Natur aufdeckt, in der Zusammenstellung der Analyse füglich nicht anders als unter der allgemeinen Bezeichnung: Fremde organische Beimengungen aufführen kann, unter welcher Rubrik sich natürlich auch die betreffenden absichtlichen Zusätze, wie Stärke, Leim, Traganthschleim, Galle u. s. w. anhäufen. Ebenso muss die Erzeugung der Seife aus unreineren Rohmaterialien einen geringeren oder grösseren Einfluss auf Natur und Menge dieser Körper in der fertigen Seife ausüben.

Die quantitative Bestimmung der in Rede stehenden Substanz ergibt sich aus dem oben Gesagten, ihr Betrag ist eben der besprochenen Differenz gleich.

Zum Schlusse lassen wir noch die Resultate der Analysen zweier Seifensorten folgen, die der Verf. ausführte und bei denen er die fetten Säuren durch Verdampfen ihrer ätherischen Lösung und Erhitzen des Rückstandes bis zu 110 ⁰ bestimmte:

	Münchener Kernseife.	Cocossoda-seife.
Fette Säuren, sogen. Hydrate	62,30	60,80
Natron	10,87	9,90
Fremde organische Substanzen	4,46	8,02
Sonstige anorganische Substanzen	0,40	3,60
Wasser	21,61	17,64
	99,64	99,96,

wobei auffallend ist, dass der Betrag sämmtlicher Bestandtheile, obwohl die Säuren als Hydrate berechnet worden sind, 100 kaum erreicht.

Auch Joffroy*) hat Vorschriften zur quantitativen Analyse von Seifen veröffentlicht. Er zieht 12,5 Grm. der Seife im fein geschabten Zustande, nachdem sie der Luft zur Umwandelung des freien Alkalis in kohlensaures Salz ausgesetzt gewesen und getrocknet worden sind, mit starkem Alkohol aus, wägt den dabei verbleibenden Rückstand und bestimmt darin die Menge des als freies Alkali in Rechnung zu bringenden kohlensauren Salzes, dessen Gewicht von dem Gesammtgewicht des Rückstandes abgezogen wird, um die Menge anderer Salze, schwefelsaurer Salze, Chlorverbindungen etc. zu erhalten. Die alkoholische Lösung verdampft er zur Syrupsconsistenz, fügt Wasser zu, scheidet mit Salzsäure die fetten Säuren ab und wägt dieselben. Die salzsaure Lösung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand geglüht, gewogen und falls eine harte Seife**) oder eine Sodaseife zu analysiren ist, als Chlornatrium angesehen, welches dann zur Berechnung des Natrongehaltes in der Seife dient. Um über die Natur der fetten Säuren Aufschluss zu erhalten, bestimmt der Verf. den Schmelzpunkt derselben, nachdem sie (aus 5 Grm.) durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden worden sind, wobei er übrigens bemerkt, dass in dieser Weise nur annähernde Resultate erhalten werden könnten. Zur Bestimmung unverseiften Fettes in der Seife will der Verf. 10 Grm. derselben durch Salzsäure zersetzen, die abgeschiedene fette Masse mit Baryt verseifen und die erhaltene Barytseife mit Alkohol behandeln, welcher nur das unverseifte Fett auflösen soll, ein Verfahren, welches aus naheliegenden Gründen schwerlich richtige Resultate liefern wird. — Eine andere Methode des Verf. besteht darin, dass er 1 Grm. der Seife mit Aether und einer nicht zu grossen Menge Essigsäure behandelt, und sowohl die ätherische als auch die wässerige Lösung, jede für sich, verdampft, erstere um den Rückstand, die fetten Säuren, zu wägen, letztere um in der erhaltenen Salzmasse die Alkalien nach bekannten Methoden zu bestimmen.

Ein Mittel zur Erkennung des ungefähren Alters einer mit eisenhaltiger Dinte hergestellten Schrift hat F. Carré***) angegeben. Dasselbe gründet sich auf das verschiedene Verhalten, welches die Schrift-

*) Moniteur scientif. durch Chem. News Bd. 20, p. 239.

**) Ich erinnere hierbei daran, dass nach den Untersuchungen von A. C. Oudemans jun. (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 106 p. 51) bei Darstellung harter Seifen durch Aussalzen von Kaliseifen nur etwa die Hälfte des Kalis der letzteren durch Natron ersetzt wird.

***) Compt. rend. Bd. 68, p. 1213.

züge zeigen, wenn man einerseits einen Abdruck derselben auf nicht geleimtes, mit schwacher Salzsäure (1 Vol. käufliche Säure und 11 Vol. Wasser) befeuchtetes Papier herstellt, und andererseits wenn das Schriftstück längere oder kürzere Zeit in solche Säure eingetaucht wird.

Das mit der Zeit eintretende Gelbwerden von mit eisenhaltiger Dinte gemachten Schriftzügen, welches sich in desto höherem Grade zeigt, je älter die Schrift ist, hat nach dem Verf. seinen Grund in dem allmählichen Verschwinden der organischen Substanz, wobei die Eisenverbindung in einem Zustande zurückbleibt, in welchem sie bei hinreichendem Alter in Säuren theilweise unlöslich ist.

Schriftzüge, welche nicht älter als acht bis zehn Jahre sind, liefern beim Pressen gegen mit schwacher Salzsäure angefeuchtetes Papier eben so leicht Copien, wie ganz frische Schrift auf nur mit Wasser angefeuchtetem Papier. Diese Eigenschaft verliert sich aber mit der Zeit, so dass dreissigjährige Schrift dem Verf. nur eine ganz unlesbare Copie und eine solche vom Jahr 1787 nur kaum wahrnehmbare Spuren lieferte.

Etwas ganz Anderes zeigte sich beim directen Waschen mit der Säure. Schriftzüge, welche einige Monate bis zehn Jahre alt waren, verschwanden, ohne Spuren zu hinterlassen, beim Verweilen des Schriftstücks in der verdünnten Säure während einiger Stunden oder einiger Tage, eine dreissig Jahre alte Schrift dagegen blieb noch lesbar, nachdem die Säure vierzehn Tage lang eingewirkt hatte. Wenn statt der Salzsäure Oxalsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure angewandt wurden, war der Erfolg der nämliche.

Der zuerst erwähnte Process ist sehr geeignet, um Copien zu erhalten, wenn sich solche bei Anwendung von Wasser nicht mehr herstellen lassen. Um bei einem solchen Versuche das Papier des Originals gegen Zerstörung durch den geringen Rückhalt an Säure zu schützen, neutralisirt man dieselbe, indem man das Blatt einige Secunden lang über einer mit wässerigem Ammoniak gefüllten Schale verweilen lässt.

Ueber die Methode der Aschenanalyse sind in der letzten Zeit zwei ausführlichere Arbeiten veröffentlicht worden, die eine von R. W. Bunsen, die andere von J. König.

R. W. Bunsen*) bringt 7 bis 10 Grm. der fein zerriebenen und gut gemischten Asche in einen etwa 300 CC. fassenden, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Cylinder, gibt etwa 20 CC. Wasser hinzu und

*) Ann. d. Oenologie Bd. 1, p. 8.

leitet so lange in den über der Flüssigkeit befindlichen Raum Kohlensäure, bis nach öfterem Schütteln bei aufgesetztem Stopfen keine Absorption mehr erfolgt. Den gesammten Inhalt des Cylinders spült er darauf in eine Porcellanschale. Ist am Glase des Cylinders kohlensaurer Kalk fest ankrystallisirt, so wird derselbe dadurch entfernt, dass man wenig Wasser in den Cylinder bringt, denselben mit Kohlensäure wiederholt füllt und schüttelt, bis völlige Auflösung erfolgt ist. Die Flüssigkeit wird dann auch in die Schale gebracht, der Inhalt der letzteren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, bis alle Alkalisalze ausgezogen worden sind. Die Lösung wird hierauf nochmals zur Trockne verdampft, um möglichst viel Gyps abzuscheiden, und letzterer durch ein sehr kleines Filtrum abfiltrirt, wobei ein gewogener Tropfkolben zur Aufnahme des Filtrats dient. Die Trichterspitze darf während des Filtrirens nicht in die Flüssigkeit hinein ragen, auch dürfen keine Tropfen an die inneren Wände des Gefässes emporgespritzt sein.

Der wässerige Auszug wird, da beim Stehen Ausscheidungen erfolgen können, möglichst bald durch Abwägen in fünf Portionen getheilt, von denen drei zur Bestimmung der Schwefelsäure, des Chlors und der Kohlensäure nach den gewöhnlichen Methoden dienen, eine zu der der Alkalien und die letzte zu der des Kalks und der Magnesia, oder zu der der Phosphorsäure, falls letztere sich bei der Prüfung einiger Tropfen des im Kolben in Reserve gehaltenen Restes der Flüssigkeit als anwesend herausgestellt hat.

Bei der Ausmittelung des Gehaltes an Alkalien scheidet der Verf. die Magnesia, Schwefelsäure und event. die Phosphorsäure mit Barytwasser, entfernt den Baryt durch Ammon und kohlensaures Ammon etc. sowie den Salmiak in bekannter Weise, bestimmt das Gesammtgewicht der Chloralkalimetalle und sodann das Kali durch Platinchlorid. — Wenn Phosphorsäure vorhanden ist, wird zuerst die Kohlensäure durch Kochen mit Salzsäure ausgetrieben und nach dem Erkalten durch Ammon eine kleine Menge phosphorsaure Ammonmagnesia niedergeschlagen, dann die Phosphorsäure durch Fällung mit Magnesiamixtur bestimmt. Ist keine Phosphorsäure vorhanden, so wird die Trennung des Kalks von der Magnesia mit oxalsaurem Ammon bewerkstelligt und letztere als pyrophosphorsaures Salz bestimmt.

Der in Wasser unlösliche Theil der Asche, sowie die durch das zweite Abdampfen ausgeschiedenen Erdsalze werden von den Filtern

losgelöst, sammt den Filteraschen bei 100 ° getrocknet und gewogen. Die Filter werden besonders verascht und die Asche in einem kleinen Schälchen auf dem Wasserbade nochmals mit kohlensaurem Wasser eingedampft und hierauf mit der Hauptmasse vereinigt, von welcher dann nach möglichst gleichmässigem Mischen zwei Portionen abgewogen werden.

Die erste Portion, höchstens 2 Grm. wiegend, dient zur Bestimmung von Phosphorsäure, Eisen, Thonerde, Kalk und Magnesia. Sie wird zunächst mit Salpetersäure übergossen, welche durch Einleiten des bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer entstehenden Gases mit salpetriger Säure gesättigt worden ist, um auch die höheren Oxydationsstufen des Mangans in Lösung zu bringen, und auf dem Wasserbade digerirt, bis alle Basen zugleich mit der Phosphorsäure gelöst worden sind. Hierauf wird die Kieselsäure durch Abdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure und heissem Wasser abgeschieden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure befolgt der Verf. ein Verfahren, welches dem von W. Reissig*) empfohlenen ähnlich ist, er versetzt die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit rauchender Salpetersäure (bei Ausscheidung von Salzen mit nicht rauchender Salpetersäure bis zur Lösung der etwa ausgeschiedenen Salze), gibt dann 2 bis 3 Grm. Zinn hinzu, und entfernt, nach Bildung des Zinnoxyds, die salpetrige Säure durch Eindampfen bis zu einer breiigen Consistenz, jedoch nicht bis zur Trockne. Der die Phosphorsäure, an Zinnoxyd gebunden, enthaltende unlösliche Theil wird hierauf nach dem Auswaschen in einer Schale in reinem Kali gelöst, wobei ein Ueberschuss des letzteren, welcher zur Entstehung unlöslicher Verbindungen Veranlassung geben kann, zu vermeiden ist. Der an dem Filtrum haften gebliebene Theil wird dadurch gelöst, dass man wenig Kali mehrere Male durch das Filter hindurchlaufen lässt und die vereinigten alkalischen Lösungen werden in einem grossen, gewogenen Becherglase mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird alles Zinn als Zweifach-Schwefelzinn gefällt. Man lässt letzteres sich absetzen, wägt das Becherglas mit seinem Inhalt, filtrirt die klare, über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein gewogenes, trockenes, faltiges Filtrum in einen tarirten Kolben, wägt den Inhalt des letzteren und schlägt in der stark eingedampften Flüssigkeit die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur nieder. Nach-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 98, p. 339.

dem das Schwefelzinn auf das Filtrum gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen worden ist, wobei es nur auf eine ungefähre Wägung ankommt, wird das Gewicht desselben von dem Gesammtgewicht abgezogen, worauf sich das Gewicht der ganzen Flüssigkeit und sonach auch ergibt, der wievielte Theil davon die zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendete Portion ist.

Die von dem phosphorsauren Zinnoxyd und dem Zinnoxyd abfiltrirte Flüssigkeit befreit der Verf. durch Schwefelwasserstoff von den Unreinigkeiten des Zinns, filtrirt, vertreibt den grossen Ueberschuss an Säure durch Eindampfen und fällt unter Kochen mit Ammon; sodann stellt er das Gefäss mit dem Niederschlage bis zum vollständigen Absitzen desselben unter eine durch Ammoniak abgesperrte Glasglocke, um die Ausscheidung von kohlensauren Salzen zu verhindern, bringt den abfiltrirten Niederschlag mit einer Feder vom Filter in ein Becherglas, löst ihn, sowie den auf dem Filter zurückgebliebenen Rückstand in verdünnter warmer Salzsäure, neutralisirt die Lösung fast vollkommen mit kohlensaurem Natron, bringt sie in eine Platinschale und fällt darin das Eisen mit Kali. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat wird die Thonerde mit Ammoniumsulfhydrat niedergeschlagen. Wenn viel Mangan vorhanden ist, so muss das Eisenoxyd von demselben durch nochmalige Fällung mit Ammon getrennt werden.

In der vom Eisenoxyd und von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit werden nacheinander das Mangan durch Schwefelammonium, der Kalk durch oxalsaures Ammon und die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammon auf gewöhnliche Weise gefällt.

Die zweite Portion des in Wasser unlöslichen Aschenrückstandes benutzt der Verf. zur Bestimmung der Kohlensäure, der Schwefelsäure, der amorphen Kieselsäure und des Quarzsandes nach bekannten Methoden.

Ueber eine Controle der Analyse äussert der Verf. sich folgendermaassen:

»Durch die Behandlung der Asche mit Kohlensäure und darauf folgendes Eindampfen sind alle vorhandenen Basen in neutrale Salze übergeführt. Das Resultat der Analyse kann also nur dann befriedigen, wenn der Quotient, welcher durch Division des Gewichts der einzelnen Basen durch die Aequivalentgewichte derselben erhalten wird, sehr annähernd gleich dem Quotienten der gefundenen Säuremengen, dividirt durch deren Aequivalente ist, oder mit anderen Worten, Säuren und Basen müssen

in solchem Verhältniss zu einander stehen, dass sie sich zu neutralen Salzen verbinden lassen, ohne dass ein Rest übrig bleibt.

In dem wässerigen Auszuge einer Pflanzenasche fanden sich z. B. bei einer Analyse:

0,0599 Grm.	HCl	= 0,0016 Aeq.	2,6476 Grm.	KO	= 0,0561	Aeq.
0,2853 «	SO_3	= 0,0070 «	0,0309 «	NaO	= 0,0010	«
0,1112 «	PO_5	= 0,0016 «	0,0070 «	MgO	= 0,0004	«
1,2443 «	CO_2	= 0,0566 «				
		0,0668 Aeq.			0,0575	Aeq.

Diese Berechnung liefert also ein sehr schlechtes Resultat, sie zeigt, dass 0,0093 Aeq. Säure zuviel gefunden wurde. Wäre die Kohlensäure-Bestimmung fehlerhaft, so würde der Fehler für die ganze Lösung (37,5508 Grm. wiegend) $0{,}0093 \times 22 = 0{,}2046$ Grm. und für den zur Kohlensäurebestimmung benutzten Theil derselben (6,4399 Grm.) mehr als 0,03 Grm. betragen. Die Bestimmung ist in der That unbrauchbar, weil sie durch alkalimetrische Titrirung ausgeführt wurde. Eine, in Folge dieser zu verschiedenen Malen beobachteten Abweichung angestellte Versuchsreihe ergab, dass diese Methode bei Gegenwart phosphorsaurer Salze ganz unanwendbar ist.

Da die Phosphorsäure neben kohlensauren Alkalien lösliche Salze von der Formel PO_5, 2 RO, HO bildet, so ist ihr Aequivalent doppelt in Rechnung zu bringen.

Wir hatten	HCl	= 0,0016 Aeq.
	SO_3	= 0,0070 «
bekommen für	PO_5	= 0,0032 «
	Summa	= 0,0118 Aeq.

Für 0,0575 Aeq. Basen fehlen also noch 0,0457 Aeq. Säure, welche $0{,}0457 \times 22 = 1{,}0054$ Grm. CO_2 entsprechen.

Wir wollen nun zum im Wasser unlöslichen Theil übergehen.

Erhalten sind:

0,3202 Grm.	PO_5	= 0,0045 Acq.	0,4150 Grm.	CaO	= 0,0148	Aeq.
0,1277 «	CO_2	= 0,0058 «	0,1815 «	MgO	= 0,0090	«
		0,0103 Aeq.			0,0238	Aeq.

Auch hier würde die Abweichung gross sein, wenn nicht zu berücksichtigen wäre, dass 1 Aeq. PO_5 mit je 3 Aeq. CaO in Verbindung tritt. Die dann noch bleibende Differenz erklärt sich daraus, dass MgO, CO_2 schon auf dem Wasserbade einen grossen Theil ihrer Kohlensäure ver-

liert (MnO, CO_2 würde zu Mn_3O_4). Für die Zusammenstellung ist demnach nur die berechnete Kohlensäure zu gebrauchen.

Gegen	0,0148 Aeq. CaO	erhalten wir	0,0135 Aeq.	PO_5
und	0,0090 » MgO		0,0103 »	CO_2
	0,0238 Aeq.		0,0238 Aeq.	

also 0,2266 Grm. CO_2.

Diese Art der Controle für die Richtigkeit der Analyse muss, trotz der sich immer, besonders beim unlöslichen Theil der Aschen ergebenden Differenzen, als einzig zulässige bezeichnet werden, da die Berechnung auf angewandte Substanz wegen der Unmöglichkeit einer genauen Bestimmung von Wasser und Kohle bei Anwesenheit von kaustischen Verbindungen ganz unrichtige Resultate liefert. — Um die procentische Zusammenstellung zu erhalten, bleibt nur noch übrig, die gefundenen Zahlen, unter Zurechnung des Eisenoxyds, der Thonerde und der Kieselsäure, zu addiren und auf 100 zu berechnen.«

J. König*) macht auf einen Fehler aufmerksam, der sich in E. Wolff's »Anleitung zur chemischen Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe« vorfindet unter den Angaben über die Behandlung von Aschen, welche beim Verbrennen von an Kieselsäure und Phosphorsäure reichen Pflanzentheilen mit Barythydrat erhalten werden. Wolff schreibt nämlich vor, das Product mit Säure zu behandeln, einzudampfen, mit verdünnter Säure auszuziehen und den dabei verbleibenden, neben Kohle, Sand und Kieselsäure auch schwefelsauren Baryt enthaltenden Rückstand, nach dem Trocknen und Wägen, zur Hälfte mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und etwas Aetznatron auszukochen, wiederum zu trocknen und zu wägen. Die Kieselsäure ergebe sich alsdann aus dem Verlust, oder besser nach Abscheidung aus der alkalischen Flüssigkeit durch directe Wägung. Der schwefelsaure Baryt soll dann durch Aufschliessung der zweiten Hälfte des Rückstandes mit Fluorwasserstoffsäure oder durch Zusammenschmelzen derselben mit kohlensaurem Natron-Kali bestimmt werden.

König hebt nun das bekannte Verhalten des schwefelsauren Baryts gegen die erwähnte alkalische Lösung hervor, mit welcher er sich bei hinreichend lange fortgesetztem Kochen vollständig in kohlensauren Baryt und schwefelsaures Natron umsetzt, so dass eine Berechnung der Kieselerde durch den Verlust nicht möglich sein würde. Verf. führt zum aber-

*) Landwirthschaftl. Versuchsstat. Bd. 10, p. 396.

maligen Beweis dieser Thatsache mehrere Zahlenbelege an und schlägt schliesslich vor, in den alkalischen Laugen, womit der Rückstand längere Zeit und so oft gekocht worden ist, bis eine angesäuerte Probe durch Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird, ausser der Kieselsäure, auch die Schwefelsäure nach dem gewöhnlichen Verfahren zu bestimmen. Zur Bestimmung von Kohle und Sand soll dann der nach der Behandlung mit kohlensaurem Natron verbleibende Rückstand auf dem vorher gewogenen Filter vorsichtig mit Salzsäure versetzt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen werden.

Hiernach wendet sich der Verf. gegen die von E. Wolff und auch von R. Fresenius*) empfohlene Methode zur Bestimmung des Eisenoxyds, beziehungsweise der Phosphorsäure, als phosphorsaures Eisenoxyd, wenn das Eisenoxyd, wie fast immer, nicht hinreicht, alle Phosphorsäure zu binden, einmal weil der durch Zusatz von Ammon und Essigsäure gefällte Niederschlag niemals manganfrei zu erhalten sei und zweitens weil, wie schon Volhard**) bemerkt habe, auch basisch phosphorsaurer Kalk mit niederfalle, der sich niemals wieder in Essigsäure löse.

Der Verfasser empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure entweder die Abscheidung derselben als Zinnoxydsalz, oder ein Verfahren, welches wesentlich herauskommt auf eine weitere Analyse des nach Zusatz einer bekannten überschüssigen Menge Eisenchlorids aus schwach saurer, siedend heisser Lösung durch essigsaures Natron gefällten Niederschlags.

Für den ersten Zweck schreibt der Verf. die Anwendung einer concentrirten salpetersauren Lösung vor, wobei man sich um ungelöst bleibende Salze (Barytsalze bei den mit Barythydrat dargestellten Aschen) nicht zu kümmern brauche, sowie der 5- bis 6fachen Menge Stanniols von der zu bestimmenden Phosphorsäure. Im Uebrigen verfährt er dabei im Wesentlichen nach Girard's***) Methode.

Die Analyse des in der oben angedeuteten bekannten Weise erhaltenen Eisenniederschlags vollzieht der Verf., indem er aus der einen Hälfte seiner Lösung in verdünnter Schwefelsäure die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon fällt und die andere Hälfte zur Bestim-

---

*) Anleit. zur quant. Anal. 5. Aufl., p. 858.

**) Landwirthschaftl. Versuchsstat. Bd. 10, p. 124.

***) Compt. rend. Bd. 54, p. 468. — Diese Zeitschr. Bd. 1, p. 366.

mung des Eisens nach der Reduction mittels Zinks mit übermangansaurem Kali benutzt, wobei sich dann zugleich der ursprüngliche Eisengehalt der Asche ergibt. Will man in derselben Portion wegen Mangels an Material zugleich die Alkalien bestimmen, so wird statt des essigsauren Natrons essigsaures Ammon für die Fällung des Niederschlages angewandt.

Zur Prüfung der Pflanzenaschen auf einen Gehalt an Natron versetzt E. Peligot *) den wässerigen Auszug der Aschen mit Barytwasser, filtrirt, entfernt den Barytüberschuss durch Kohlensäure, übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure, dampft zum Krystallisationspunkte ein, versetzt die von den ausgeschiedenen Salpeterkrystallen abgegossene Mutterlauge mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne und glüht stark. Den Rückstand löst er sodann wieder in Wasser, lässt das meiste schwefelsaure Kali auskrystallisiren und die Mutterlauge desselben weiter freiwillig verdunsten. Ist kein schwefelsaures Natron vorhanden, so scheiden sich dabei nur die durchsichtigen Prismen des schwefelsauren Kalis aus, bei Gegenwart des Natronsalzes bilden sich aber auch die mehlartig verwitternden Krystalle desselben, und zwar noch leicht erkennbar, wenn das Gemenge der Salze auch nur 2 pCt. schwefelsaures Natron enthält.

Nach dieser Methode fand der Verf., dass die meisten Pflanzen kein Natron enthalten, so der Weizen und der Hafer (Körner wie Stroh), Kartoffeln (Knollen wie Stengel), Eiche und Weissbuche (Holz), Tabak, Maulbeerbaum, Päonie, Ricinus (Blätter), Bohnen, Weinranken, Parietaria, Gypsophila pubescens, Chenopodium Quinoa, Spinat und Pastinack. Diese letztere Pflanze war neben anderen, mehr oder weniger Natron enthaltenden, aus der Familie der Atripliceen und Chenopodeen gewachsen. Auch in den Blättern und Wurzeln der Runkelrübe, in der Melde, in Atriplex hastata, Chenopodium murale, Mercurialis annua, Zostera und Fucus fand sich Natron, hauptsächlich als Chlornatrium, jedoch war Kali stets vorwaltend.

Ueber quantitative Bestimmung der Kohlensäure zu agriculturchemischen Versuchszwecken. F. Schulze **) hat unter diesem Titel eine Abhandlung in der Absicht veröffentlicht, Versuche anzuregen, welche auf quantitativer Bestimmung der Kohlensäure beruhen, und zwar hauptsächlich für solche Fälle, wo die Kohlensäuremengen sehr klein sind und

*) Ann. de chim. et de phys. [IV.] Bd. 12, p. 430.

**) Landwirthschaftl. Versuchsstat. Bd. 12, p. 1.

die gewöhnlichen auf Ermittelung des Gewichtsverlustes oder der Gewichtszunahme beruhenden, wie auch die gasvolumetrischen Mittel nicht mehr den nöthigen Grad von Sicherheit gewähren. Das den Vorschlägen, welche der Verf. für diesen Zweck macht, zum Grunde liegende Princip ist das von M. v. Pettenkofer zur Untersuchung von Luft und Wasser in die Chemie eingeführte: die zu bestimmende Kohlensäure auf titrirte Lösungen von Aetzkalk oder Baryt wirken zu lassen und den durch die Kohlensäure nicht gebundenen Theil dieser Basen mittelst titriter Oxalsäurelösung maassanalytisch zu bestimmen. Es ist diess Verfahren nachher von mehreren anderen Chemikern *) in verschiedenen Formen zur Bestimmung der Kohlensäure im freien Zustande und in ihren Verbindungen angewandt worden, und der Verf. hat hauptsächlich seine Aufmerksamkeit darauf gerichtet, dasselbe so auszubilden, dass es die Bestimmung sehr kleiner Kohlensäuremengen mit grosser Genauigkeit ermöglicht.

Für die Absorption der Kohlensäure benutzt der Verf. einen dem Varrentrapp-Will'schen Sticktsoffapparate ähnlichen Apparat, an welchem jedoch zwischen der grösseren kugeligen und der birnenförmigen Abtheilung statt der einen kleinen Kugel eine in gerader Linie liegende Reihe von vier solchen Kugeln eingeschaltet ist. Der Apparat muss so gross sein, dass bei partieller Füllung der beiden grösseren äusseren Abtheilungen, wie sie dem Absorptionszwecke entspricht, wenn ein langsamer Luftstrom hindurchgeht, das Volumen der Flüssigkeit etwa 10 CC. beträgt.

Zu den wesentlichen Bedingungen genauen Arbeitens gehört selbstverständlich der möglichste Ausschluss der atmosphärischen Luft von der Barytlösung, sowohl bei deren erster Titrirung als auch bei ihrem Einbringen in den Absorptionsapparat, bei dessen Entleerung und bei der Titrirung seines Inhaltes. Wenn man mit dem Verf. in der Luft des Experimentirraumes, der jedenfalls erheblich kohlensäuerreicher ist als die freie atmosphärische Luft, einen Gehalt von etwa 0,1 Gewichtsprocenten Kohlensäure annimmt, so beträgt derselbe für jedes Liter ungefähr 1,25 Mgr. Die bei des Verfs. Untersuchungen in Betracht kommenden Versuche sind aber darauf berechnet, Kohlensäuremengen von weniger als 0,05 Mgr. zu bestimmen, und dieses Quantum Kohlen-

*) Z. B.: A. Müller, diese Zeitschr. Bd. 1, p. 147. F. Mohr, ebendaselbst Bd. 3, p. 4.

säure würde aus solcher Luft durch die Barytlösung absorbirt, wenn mit letzterer auch nur 40 CC. in Berührung kämen.

Der Ausschluss der atmosphärischen Kohlensäure schon beim ersten Titriren der Barytlösung geschieht, ausser durch den Verschluss der oberen Oeffnung der betreffenden Bürette mit einem Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein mit körnigem Natronkalk gefülltes Rohr eingepasst ist, auf folgende Weise. Zuerst wird die Luft in der zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Flasche oder dem kleinen Stehkolben durch ein an einem Drahte befestigtes Stückchen Kalihydrat, welches man eine Zeit lang darin hängen lässt, kohlensäurefrei gemacht; unmittelbar nach dem Herausziehen des Drahtes überbindet man die Mündung des Gefässes mit einer dünnen Kautschukplatte, durchsticht diese mit der Auslaufspitze der Bürette, lässt die nöthige Anzahl CC. der Barytlösung einlaufen, fügt mittels eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohrs ein paar Tropfen weingeistige Curcumatinctur hinzu, führt dann durch dieselbe kleine Oeffnung der Kautschukbedeckung die Ablaufspitze der Bürette ein, worin sich die titrirte Oxalsäurelösung befindet und lässt von dieser soviel zufliessen, bis die Neutralisation oder vielmehr die erste Spur der Uebersättigung eingetreten ist, was man an dem plötzlichen und sich für das Auge scharf markirenden Uebergang der bräunlichen zur hellgelben Färbung erkennt. Diese Art der Anwendung des Curcumafarbstoffes steht der gewöhnlichen des Betupfens von Curcumapapier in dem Grade der Schärfe und Sicherheit des Erkennens der Endreaction nicht im Geringsten nach und hat neben der Ausschliessung der atmosphärischen Kohlensäure noch die Annehmlichkeit, dass man auf die Annäherung des Neutralitätszustandes durch Eintreten einer bräunlichen Färbung des Gemisches, welche wahrscheinlich von dem Unlöslichwerden des bis dahin durch den Baryt gelöst gewesenen Farbstoffes herrührt, gehörig aufmerksam gemacht wird. Man lässt dann die Oxalsäurelösung nur in vereinzelten Tropfen einfliessen. Ein einziger solcher Tropfen dieser Lösung, welche in 1 CC. 0,002 Grm. C_2O_3, 3HO enthält, bringt den bezeichneten Farbenwechsel hervor, und dieser markirt sich dem Auge noch sehr deutlich, wenn auch nur 2 Tropfen Curcumatinctur auf 25 CC. Flüssigkeit kommen. Rechnet man das Volumen eines Tropfens zu höchstens 0,05 CC., so entspricht derselbe 0,1 Mgr. Oxalsäure also 0,035 Mgr. Kohlensäure.

Die Titerstellung der Oxalsäurelösung war bei den meisten Versuchen des Verfs. die angegebene, diejenige der Barytlösung variirte, je

nach den Mengen der Kohlensäure, zu deren Bindung 10 CC. der Lösung ausreichen sollten; denn um sicher zu sein, dass alle Kohlensäure gebunden wird, muss man soviel Baryt in Lösung haben, dass ungefähr die Hälfte derselben zu jener Bindung ausreicht. Hatte man nur auf wenige (3 bis 4) Milligramme Kohlensäure zu rechnen, so konnte der Titer daher so gestellt werden, dass die Barytlösung durch das gleiche Volumen Oxalsäurelösung neutralisirt wurde; 6 bis 8 Milligr. Kohlensäure verlangen das doppelte Volum oder die doppelte Concentration der Barytlösung.

Soll nun eine Kohlensäurebestimmung vorgenommen werden, so lässt man aus der Bürette die entsprechende Menge — für gewöhnlich also 10 CC. — Barytlösung durch ein hinreichend verjüngt ausgezogenes Stück Glasrohr, welches als Trichter dient, und dessen Spitze in die weite kugelige Abtheilung des Absorptionsapparates eingesteckt ist, in letzteren einfliessen, spült mit einigen Tropfen ausgekochten Wassers nach und bringt den Apparat mit den übrigen zur Ausführung des Versuchs erforderlichen Vorrichtungen in geeignete Verbindung. Die zu bestimmende Kohlensäure wird mittels eines Stromes kohlensäurefreier Luft durch den Kugelapparat hindurchgetrieben, wobei es natürlich darauf ankommt, dass der Luftstrom langsam genug sei, um die Luft mit der Barytlösung in der zur vollständigen Bindung der Kohlensäure hinreichenden Berührung zu lassen, und dass er so lange andauere, bis die Ueberführung der Kohlensäure aus den Gemischen, von denen sie kommt, und aus den Räumen, durch welche sie hindurchgeht, nach der Barytlösung hin vollständig beendigt ist. Als ausreichend langsam hat sich dem Verf. ein Luftstrom erwiesen, welcher in der Stunde 1 Liter Luft hindurchführt, und 2 Liter Luft, also eine Zeitdauer von 2 Stunden, ergaben sich für den zweiten Zweck als ausreichend. In dieser Zeit nimmt der sich bildende kohlensaure Baryt zugleich den krystallinischen Molecularzustand an, so dass unmittelbar nachher die volumetrische Prüfung der Barytlösung vorgenommen werden kann. Zu diesem Zweck entleert man den Kugelapparat in einen Glaskolben von etwa 50 CC. Inhalt, in welchem zuvor nach oben beschriebener Weise die Luft kohlensäurefrei gemacht worden ist. Die Spitze des konisch verjüngten Glasrohrs, in welches die birnenförmige Abtheilung des Kugelapparates endet, wird durch die Kautschukbedeckung des Kolbens gestossen und bei steiler Stellung des Apparates dessen Inhalt in den Kolben entleert, hierauf in ähnlicher Weise, wie bei der Füllung, mit ausgekochtem, noch heissem Wasser nachgespült,

etwas Curcumalösung zugefügt und der Versuch in der oben angegebenen Weise zu Ende geführt.

Bei den Versuchen, welche der Verf. zur Prüfung des Verfahrens anstellte, zersetzte er kohlensaure Salze, in wässeriger Lösung oder in Wasser aufgeschwemmt, in einer kleinen, ungefähr 30 CC. fassenden, weithalsigen Flasche, welche in geeigneter Weise montirt war, so dass einerseits sehr verdünnte Salzsäure eingegossen, andererseits Luft, welche Barytlösung passirt hatte, durchgesaugt und endlich das Gas in der schon angegebenen Weise dem Absorptionsapparat zugeführt werden konnte. Die Luft wurde dabei mittels eines Aspirators angesaugt, welcher von dem Absorptionsapparat durch ein u-förmiges, mit Natronkalk gefülltes Rohr getrennt war.

Geschmolzenes kohlensaures Natron, aus reinem doppeltkohlensaurem Salz dargestellt, wurde in ausgekochtem, in kohlensäurefreier Luft erkaltetem Wasser gelöst; die Lösung enthielt 5,09 Grm. im Liter und 10 CC. davon wurden zur Kohlensäurebestimmung gebraucht. Abweichend von den obigen Angaben war die Barytlösung mit $^1/_{50}$ Normal-Oxalsäure (1,25 Grm. im Liter) titrirt, 10 CC. der Barytlösung entsprachen 26,5 CC. Oxalsäurelösung. Vorgelegt waren 26,05 CC. Barytlösung (auf 2 Kugelapparate vertheilt) = 69,03 CC. Oxalsäurelösung. Zum Zurücktitriren wurden verbraucht 20,95 CC. Oxalsäure; der vom Baryt gebundenen Kohlensäure entsprachen also 48,08 CC. Oxalsäurelösung, woraus sich 20,98 Mgr. Kohlensäure statt der verlangten 21,12 berechnen. Bei einem zweiten Versuche fand der Verf. in 10,18 Mgr. kohlensaurem Natron 4,24 statt 4,22 Mgr. und bei einem dritten in 10,2 Mgr. 4,206 Mgr. statt 4,234 Mgr. Kohlensäure.

Bei Analysen eines Marmors, welcher beim Glühen mit der Gebläselampe einen Gewichtsverlust von 43,8 pCt. erlitt, fand der Verf. nach seinem Verfahren in 15,5 Mgr., abgewogen mit einer feinen Staudinger'schen, bei geringer Belastung noch 0,05 Mgr. sehr genau angebenden Wage, 6,77 anstatt der berechneten 6,84 Mgr. und in 11,5 Mgr. 5,01 statt der berechneten 5,06 Mgr. Kohlensäure.

Bezüglich der Bedeutung des beschriebenen Verfahrens, namentlich auch zu agriculturchemischen Untersuchungszwecken hebt der Verf. hervor, dass dadurch die Bestimmung kleiner Mengen kohlensaurer Salze ermöglicht sei, wo dieselben von weit überwiegenden Quantitäten erdiger oder anderer Stoffe begleitet sind, welche die Anwendbarkeit der anderen Bestimmungsmethoden mehr oder weniger vereiteln. Er erinnert an die schwierige Aufgabe in Ackererden, Mineralien, Düngungsmitteln etc. bei einem Gehalte von nur etwa 0,1 pCt. kohlensaurer Salze die Menge der letzteren nicht nur genau, sondern zugleich ohne die Nothwendigkeit der Verwendung grossen Materialquantums und ohne Aufwand von viel Mühe und Arbeit zu bestimmen. 10 Grm. der Erde genügen offenbar, wenn der Procentgehalt an kohlensaurem Kalk 0,1 beträgt, denn es repräsentirt diess 4,4 Mgr. Kohlensäure. — Auch für Seifenstein- oder Aetzkali-

proben etc. eignet sich das Verfahren, namentlich aber weist der Verf. darauf hin, wie es die Lösung von Aufgaben erleichtern könne, welche die Bildung von Kohlensäure bei Verwesungs- oder ähnlichen Processen betreffen. Mit sehr einfachen Mitteln würden vergleichende Beobachtungen anzustellen sein über den Grad der Verweslichkeit organischer Substanzen in verschiedenen Erden oder bei einer und derselben Erde je nach dem Grade ihrer Feuchtigkeit, der Temperatur, der Beimischung fermentartig wirkender Substanzen etc. etc. Auch zur Beurtheilung physiologischer Processe, glaubt der Verf., werde das Verfahren Beiträge zu liefern vermögen, nicht nur solcher, welche es mit der Bildung von Kohlensäure zu thun haben, wie sie beim animalischen Lebensprocesse, beim Keimen des Samens, in den Blüthen der Pflanzen, in der nächtlichen Function der Blätter stattfindet, sondern auch solcher, welche umgekehrt auf der Bindung von Kohlensäure beruhen.

Schliesslich kommt der Verf. noch auf die schon in einer früheren Abhandlung besprochene, von uns auch bereits im vorigen Jahrgange*) mitgetheilte Anwendung seines Verfahrens zur Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Substanzen, zurück, z. B. zum Zwecke der vergleichenden Prüfung natürlicher Wassersorten auf ihren Gehalt an organischer Substanz und zur Alkoholometrie.

Einen Versuch zu einer empirischen, in Procenten ausgedrückten Werthstellung der feuerfesten Thone hat C. Bischof**) ausgeführt. Derselbe gründet sich auf die grössere oder geringere Feuerbeständigkeit der Thonsorten. Da die sehr interessante, umfangreiche Arbeit einen Auszug nicht gestattet, so müssen wir uns damit begnügen, hier auf dieselbe zu verweisen.

*) Bd. 8, pp. 494 u. 513.
**) Dingler, polytechn. Journ. Bd. 194, p. 420.

Berichtigungen.

Im 8. Bande (1869):

Seite 303, Zeile 13 von oben setze $Cd_3 (C_6 H_5 O_7)_2 + 10 H_2O$ statt $Cd_3 (C_6 H_5 O_2)_7 + 10 H_2 O$.

Seite 303, Zeile 16 von oben setze $2 Cd_3 (C_6 H_5 O_7)_2 + H_2O$ statt $2 Cd_3 (C_6 H_5 O_7) + H_2O$.

In diesem Bande:

Seite 23, Zeile 11 von unten setze Schenkel statt Schnabel.

Seite 24, Zeile 6 von oben setze 1 Thlr. statt 10 Thlr.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Neues maassanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kupfers.

Von

Friedrich Weil, Chemiker in Paris.

Die bekannte Thatsache, dass alle bis jetzt üblichen maassanalytischen Methoden zur Kupferbestimmung an Genauigkeit und an Leichtigkeit in der Ausführung viel zu wünschen übrig lassen und dass besonders die Gegenwart vieler fremder Metalle, die fast immer das Kupfer in Erzen und Legirungen begleiten, deren Anwendung entweder ganz unmöglich macht oder wenigstens sehr erschwert, hat mich veranlasst, mein Verfahren zu veröffentlichen, welches, wie mich längere Praxis lehrte, die Vortheile der Genauigkeit mit denen einer leichten und raschen Ausführung, selbst bei Anwesenheit aller anderen Metalle und fremden Körper, verbindet.

Die meinem Verfahren zu Grunde liegenden Principien sind:

1. Bei Gegenwart eines Ueberschusses an freier Salzsäure und in der Kochhitze lässt sich noch die geringste Spur Kupferchlorid durch grünlich gelbe Färbung der Lösung erkennen.

Je mehr freie Salzsäure vorwaltet, desto intensiver ist die Färbung der Flüssigkeit.

2. Die mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösungen der Kupferoxydsalze werden in der Kochhitze durch Zinnchlorür augenblicklich zu vollkommen farblosen Kupferchlorür-Lösungen reducirt und zwar nach der Formel:

$$2\,Cu\,Cl + Sn\,Cl = Cu^2\,Cl + Sn\,Cl_2.$$

Sobald durch Zutröpfeln von Zinnchlorür die grüne Farbe des Kupferchlorids gänzlich verschwunden und die Lösung vollständig farblos geworden, ist die Reaction beendet. Die Gesammtmenge des Kupferchlorids ist alsdann in lösliches Kupferchlorür und die des Zinnchlorürs in gleichfalls lösliches Zinnchlorid verwandelt. — Ein einziger der Lösung im Ueberschuss zugesetzter Tropfen Zinnchlorür kann in derselben mit Leichtigkeit vermittelst eines Tropfens Quecksilberchlorids, das heisst durch den alsdann entstehenden weissen Calomel-Niederschlag, nachgewiesen werden.

Das zur vollständigen Entfärbung der grünen kochenden Kupferlösung erforderliche Volumen einer genau titrirten Zinnchlorürlösung zeigt somit, bei Befolgung der unten beschriebenen Ausführungsmethode, die Menge des in der Lösung enthaltenen Kupfers an. — Die Endreaction ist durch den Entfärbungspunkt der Flüssigkeit auf's Schärfste charakterisirt. Nichtsdestoweniger hönnen Ungeübtere, der Sicherheit halber, die Endreaction auch, nach ebenfalls weiter unten beschriebener Methode, mittelst Quecksilberchlorids bestimmen.

Bei Gegenwart von Eisen entspricht natürlich das verbrauchte Quantum Zinnchlorür der Summe des Kupfers und Eisens. In solchen Fällen muss das Eisen in einem aliquoten Theile der ursprünglichen schwefelsauren Probelösung vermittelst Chamäleonflüssigkeit besonders titrirt werden. Durch Abzug der dem Eisen allein entsprechenden Zinnchlorür-Menge, die sich durch Rechnung ergibt, von dem verbrauchten Gesammt-Volumen Zinnchlorür erfährt man sofort auf's Genauste die Quantität des in der Probe enthaltenen reinen Kupfers.

I. Bereitung und Aufbewahrung der Zinnchlorür-Flüssigkeit.

Man löse ungefähr 6 Grm. reines Zinn in Form von Stanniolblättern in einem grossen Ueberschusse, etwa 200 CC., reiner Salzsäure. Die Auflösung geschieht nach bekannter Norm in der Kochhitze und unter Zusatz einiger dicken Platinfäden. Mit ausgekochtem destillirtem Wasser wird sodann das erhaltene Zinnchlorür bis zum Liter verdünnt und in einer Glasflasche mit weitem Halse unter einer Schicht Petroleum aufbewahrt. Die Flasche ist mit Glasheber und Quetschhahn zum Ablassen, Luftrohr und Trichterrohr zum Auffüllen versehen. — Diese Vorrichtung genügt, um das Zinnchlorür ungefähr einen Tag lang vor Oxydation zu schützen. Nichtsdestoweniger muss der Titre der Lösung vor jeder Versuchsreihe, d. h. jeden Morgen, auf's Neue bestimmt werden, was, da solches nur wenige Minuten erheischt, das Aufbewahren unter Petroleum oder in einer Wasserstoffgas- oder Kohlensäure-Atmosphäre eigentlich ganz überflüssig macht.

II. Titre-Stellung des Zinnchlorürs auf reines Kupfer.

Chemisch reiner krystallisirter und pulverisirter Kupfervitriol wird durch Drücken zwischen Löschpapier getrocknet. Man wägt hiervon genau 7,867 Grm. = 2 Grm. reines Kupfer ab, löst in destillirtem Wasser und

füllt mit Wasser in einem Maasscylinder bis zur 500 CC. Marke auf. — Die so erhaltene gutgemischte normale Kupferlösung wird in einer Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt.

Vermittelst einer Pipette werden dann 25 CC. der Kupferlösung = 0.1 Grm. reinen Kupfers in einen 100 CC. fassenden Kolben aus weissem Glase eingetragen. Man setze 5 CC. reine concentrirte Salzsäure zu, wodurch die blaue Flüssigkeit tief grün wird und bringe das Ganze auf einem kleinen Sandbade zum Kochen. — Eine in $^1/_{10}$ CC. getheilte Burette wird alsdann bis zur Nullmarke mit Zinnlösung angefüllt und diese Flüssigkeit rasch in die kochende Kupferlösung gegossen bis die grüne Farbe fast gänzlich verschwunden ist. Nachher wird das Zinnchlorür tropfenweise zugefügt, bis die Flüssigkeit so farblos ist wie destillirtes Wasser. Sobald dieser Punkt erreicht ist, lässt man mit der Pipette nochmals 5 CC. Salzsäure zufliessen und im Falle dieser Zusatz noch eine geringe Färbung hervorbringen sollte, tröpfelt man weiter Zinnchlorür zu bis zur vollständigen Entfärbung.

Das verbrauchte Volumen Zinnchlorür wird alsdann notirt.

Will man sich überzeugen, ob die Endreaction wirklich erreicht worden ist, was aber nur bei Zusatz von 5 CC. und nicht von 10 CC. Salzsäure nothwendig ist, so kann man ungefähr 1 CC. der farblosen Flüssigkeit in ein Reagensgläschen bringen, den Inhalt in kaltem Wasser abkühlen und einen Tropfen einer concentrirten wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid zusetzen. Man schüttle um und, im Fall keine sichtbare Trübung erfolgt, setze man noch einen Tropfen Zinnchlorür zur Kupferlösung im Kolben. Man versuche dann nochmals mit Quecksilberchlorid und sobald sich eine Probe sichtbar trübt, notirt man das verbrauchte Zinnchlorür nach Abzug von $^1/_2$ Zehntel CC.

Um mich von der Empfindlichkeit dieser Reaction zu überzeugen, setzte ich zu 25 CC. Wasser 5 CC. Salzsäure und $^1/_2$ Zehntel CC. Zinnchlorür. — $^1/_2$ CC. dieses Gemisches wurde augenblicklich durch Zusatz eines Tropfens Quecksilberchloridlösung getrübt, was den oben angegebenen Abzug von $^1/_2$ Zehntel CC. rechtfertigt. —

Man titrire sofort auf dieselbe Weise eine andere Portion von 25 CC. der Normal-Kupferlösung, was zum selben Resultate führen muss. —

Beispiel: Ein Verbrauch von etwa 16,2 CC. Zinnchlorür zeigt an, dass dies Volumen 0,1 Grm. Kupfer entspricht und somit der Titre der Zinnlösung ist. —

III. Titration einer beliebigen Kupferverbindung, die weder Eisen noch Nickel enthält.

Man wäge 4 Grm. der zu Pulver zerriebenen oder in Späne gegeschnittenen Substanz ab und löse mittelst concentrirter Salpetersäure in einem langhalsigen Glaskolben. Man verjage nachher alle Salpetersäure, nach bekannter Weise, durch Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure oder, im Falle Silber vorhanden ist, mit überschüssiger Salzsäure. Nachher wird Wasser zugesetzt und das Ganze in einem Messcylinder, je nachdem die Substanz voraussichtlich viel oder wenig Kupfer enthält, bis zur 500 oder 250 CC. Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt und durch Umschütteln Alles gut gemischt.

Sollten unlösliche Körper, wie Kieselsäure, schwefelsaures Blei, Zinnsäure, Antimonsäure, Chlorsilber etc., zugegen sein, so ist es nicht absolut nothwendig, solche durch Filtration zu entfernen, da diese Körper schnell zu Boden des Messcylinders fallen.

Man schreite hierauf zur Titration mit 25 CC. der klaren Flüssigkeit unter Zusatz von 5 oder 10 CC. Salzsäure und verfahre überhaupt ganz so wie bei der Titre-Stellung des Zinnchlorürs schon angegeben wurde.

Beispiel: 2 Grm. einer sehr kupferreichen Legirung ergaben 250 CC. Lösung. 25 CC. derselben erheischten 25,42 CC. Zinnchlorür, dessen Titre 16,2 CC. für 0,1 Grm. reines Kupfer war.

25 CC. Lösung enthalten somit 0,1569 Grm. Kupfer, denn:

$$16,2 : 25,42 = 0,1 : 0,1569.$$

Die Probe von 2 Grm. (= 250 CC.) enthielt also

$$0,1569 \times 10 = 1,569 \text{ Grm. Kupfer,}$$

und folglich kommen auf 100 Grm. der Legirung

$$1,569 \times 50 = 78,45 \% \text{ Kupfer.}$$

IV. Titration einer beliebigen Kupferverbindung, die auch Eisen enthält.

Probe-Abwägung, Auflösung und Titration auf 25 CC. der Gesammtlösung sind ganz wie unter III. beschrieben vorzunehmen, jedoch wird in einem ungefähr 150 CC. fassenden Kolben titrirt. Nachdem das Gesammt-Volumen des verbrauchten Zinnchlorürs notirt ist, wird folgendermaassen zur Eisentitration geschritten: 25 oder 50 CC. der schwefelsauren Lösung werden in einem ungefähr 250 CC. fassenden Kolben mit vielem Wasser

verdünnt. Man fügt reines metallisches Zink und Platindraht zu und erhitzt bis zur vollständigen Entfärbung.

Alles Kupfer setzt sich metallisch ab, sowie auch Zinn, Blei, Arsenik etc., wenn solche vorhanden sind. Die decantirte farblose Lösung wird dann wie gewöhnlich mit übermangansaurem Kali titrirt, und so die Menge des Eisens ermittelt.

Da nun Eisenchlorid sowie Kupferchlorid durch Zinnchlorür reducirt wird, und zwar nach den Formeln:

$$Fe^2 Cl^3 + Sn Cl = 2 Fe Cl + Sn Cl^2 \text{ und}$$
$$2 Cu Cl + Sn Cl = Cu^2 Cl + Sn Cl^2,$$

so ergibt sich der Eisen-Titre des Zinnchlorürs durch einfache Rechnung aus dem durch Versuch bestimmten Kupfer-Titre und so erfährt man daher das Volumen Zinnchlorür, welches bei der ersten Titration zur Reduction des Eisenoxyds gedient hat. Durch Abzug dieses Volumens von der Gesammtmenge des verbrauchten Zinnchlorürs wird sodann die Menge des Kupfers berechnet.

Beispiel: 4 Grm. eines Eisen enthaltenden Kupfer-Erzes gaben 250 CC. Lösung. 25 CC. derselben erheischten 26,75 CC. Zinnchlorür, dessen Titre 16,2 war. Andererseits bewies die Titration mit übermangansaurem Kali, dass 25 CC. dieser Lösung 0,0809 Grm. Eisen enthielten.

Der Eisen-Titre des obigen Zinnchlorürs ist 18,34 CC. für 0,1 Grm. Eisen, denn:

1 Aeq. Kupfer : 1 Aeq. Eisen = Kupfer : x Eisen
31,7 : 28 = 0,1 : 0,0883.

0,1 Grm. Kupfer entspricht also 0,0883 Grm. Eisen = 16,2 Zinnchlorür.

0,1 Grm. Eisen entspricht somit 18,34 CC. Zinnchlorür, denn:

0,0883 : 0,1 = 16,2 : 18,34 Zinnchlorür.

0,0809 Grm. Eisen erheischen also 14,837 CC. Zinnchlorür, denn:

0,1 : 0,0809 = 18,34 : 14,837.

Berechnung der Resultate.

Für Kupfer und Eisen zusammen	26,75 CC. Zinnchlorür,
Ab für Eisen allein	14,837 « «
Bleibt für Kupfer	11,913 CC. Zinnchlorür.

25 CC. Lösung enthalten also 0,0735 Grm. Kupfer, denn:

16,2 : 0,1 = 11,913 : 0,0735.

4 Grm. Erz = 250 CC. enthalten somit 0,735 Grm. Kupfer und folglich 100 Grm. Erz 18,38 % Kupfer.

Bemerkung zur Titration eisenhaltiger Kupfer-Verbindungen.

Im Falle keine titrirte Chamäelonlösung vorräthig sein sollte, um das Eisen zu bestimmen, kann die Kupfer-Titration eisenhaltiger Kupfer-Verbindungen auch folgendermaassen mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden:

Man fälle auf angegebene Weise vermittelst Zinks und Platins alles Kupfer metallisch aus, decantire, wasche den Niederschlag, der neben dem Kupfer alle durch Zink fällbaren Metalle enthalten darf, mit Wasser aus und bringe solchen nach schon beschriebener Weise in schwefelsaure Lösung. — Man titrire nachher mit Zinnchlorür 25 CC. dieser Lösung, der man 5 oder 10 CC. reine Salzsäure zusetzt und erhält somit direct die Menge des Kupfers, ohne genöthigtzu sein, auch das Eisen zu bestimmen.

V. Titration einer beliebigen Kupfer-Verbindung, die auch Nickel enthält.

Die grüne Farbe der Nickelsalze verhindert die vollständige Entfärbung einer Nickel enthaltenden Kupfer-Lösung durch Zinnchlorür. Man könnte nichtsdestoweniger ganz so verfahren wie schon angegeben, mit dem Unterschiede, dass die Endreaction nicht durch Entfärbung, sondern nur mit Quecksilberchlorid zu bestimmen ist. Ich ziehe jedoch besonders bei an Nickel reichen Legirungen und Erzen folgendes Verfahren vor:

Die Probe von 4 Grm. wird in Salpetersäure oder nöthigenfalls in Königswasser gelöst. Mit kohlensaurem Natron wird alsdann der grösste Theil, aber nicht die Totalität, der freien Säure abgestumpft. Man verdünnt mit kaltem Wasser und schüttelt nach Zusatz eines Ueberschusses von frisch bereitetem, in Wasser zu Milch angerührtem, kohlensaurem Baryt, dem etwas Chlor-Ammonium zugegeben wird, tüchtig um. Durch Decantiren wird dann der Niederschlag, der alles Kupfer als Kupferoxydhydrat, sowie, bei Gegenwart von Eisen, alles Eisen als Eisenoxydhydrat enthält, von der Flüssigkeit, die alles Nickel aufgelöst enthält, getrennt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird dann in Salzsäure gelöst und auf schon beschriebene Weise zur Titration geschritten.

Schluss-Bemerkung.

Die Gegenwart von Arsenik schadet durchaus nicht, denn Arseniksäure wird während der Titration nicht im Allergeringsten durch Zinnchlorür reducirt.

Bei Gegenwart von Cobalt, was freilich nur sehr selten vorkommt, wird wie bei nickelhaltigen Erzen verfahren.

VI. Analytische Belege.

1. Titration von reinem krystallisirtem Kupfer-Vitriol.

500 CC. Lösung = 7,867 Grm. $CuO, SO^3 + 5 HO$ = 2 Grm. reinen Kupfers.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) erheischten 16,25 CC. Zinnchlorür.
b. 25 « « « 16,20 « «
c. 25 « « « 16,20 « «
Also 0,1 Grm. Kupfer = 16,2 « «

2. Titration einer Lösung von bekannten Mengen an reinem Kupfer und Eisen.

500 CC. Lösung enthielten genau 2 Grm. reines Kupfer und 2 Grm. reines Eisen.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) erheischten 34,60 CC. Zinnchlorür.
b. 25 « « « 34,65 « «
Mittelzahl = 34,625 « «

Folglich:

0,1 Grm. Kupfer + 0,1 Grm. Eisen = 34,625 CC. Zinnchlorür.
Ab für 0,1 Grm. Eisen . . . . 18,34 « «
Bleibt für 0,1 Grm. Kupfer . 16,285 CC. Zinnchlorür.

Demnach:

Gefunden 50,25 % Kupfer anstatt 50 %.

3. Titration einer Lösung von bekannten Mengen Kupfer, Eisen und Zinn.

500 CC. Lösung enthielten: Kupfer 1 Grm.
Eisen . 0,5 «
Zinn . 0,5 «
Zusammen 2,0 Grm. der 3 Metalle.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) erheischten 12,75 CC. Zinnchlorür.
b. 25 « « « 12,80 « «
Mittelzahl = 12,73 « «

Also:

0,05 Grm. Kupfer + 0,025 Eisen (+ 0,025 Zinn) = 12,73 CC. Zinnchlorür,
Ab für 0,025 Eisen . . . . 4,58 « «
Bleibt für 0,05 Kupfer . 8,15 CC. Zinnchlorür.

Demnach:

Gefunden 50,3 % Kupfer anstatt 50 %.

4. *Titration eines Kupfer-Pyrit-Erzes.*

4 Grm. Erz gaben 250 CC. schwefelsaure Lösung.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) = 26,7 CC. Zinnchlorür,
b. 25 « « = 26,8 « «
Mittelzahl . 26,75 « «

Die Eisentitration mit Chamäleon ergab:

25 CC. Lösung = 0,0809 Grm. Eisen = 14,837 CC. Zinnchlorür,

Also:

25 CC. Lösung für Kupfer und Eisen zusammen = 26,75 CC. Zinnchlorür,
25 « « « Eisen allein . . . . 14,837 « «

Bleibt für Kupfer allein . 11,913 CC. Zinnchlorür.

Resultate:

Gefunden durch gewöhnliche quantitative Gewichts-Analyse.		Gefunden durch mein maassanalytisches Verfahren.	
Kupfer	18,34 %	Kupfer	18,38 %
Eisen	20,10 %	Eisen	20,25 %

5. *Titration einer Bronce aus Kupfer, Zink, Zinn und Blei.*

2 Grm. dieser Bronce gaben 250 CC. schwefelsaure Lösung.

a. 25 CC. (+ Salzsäure) = 25,51 CC. Zinnchlorür
b. 25 « « = 25,35 « «
Mittelzahl . 25,43 « «

Resultate:

Gefunden durch gewöhnliche quantitative Gewichts-Analyse.		Gefunden durch mein maassanalytisches Verfahren.	
Kupfer	78,56 %	Kupfer	78,45 %

Paris, im Mai 1870.

Hager's Methode der quantitativen Bestimmung von China-Alkaloïden.

Von

Dr. E. A. Van der Burg. *)

In Band 8 S. 477 der Zeitschrift für analytische Chemie findet sich folgende, der Pharmac. Central-Halle 1869, S. 145 entnommene Methode von Hager zur quantitativen Bestimmung der Alkaloïde in der China-Rinde vor. 10 Grm. grobes oder feines Pulver der Rinde werden in einer Porzellanschale mit ungefähr 130 Grm. Wasser übergossen und nach dem Vermischen 20 Tropfen Kalilauge (1,3) zugefügt. Das Gemisch wird gelinde eine Viertelstunde lang gekocht, während man von Zeit zu Zeit umrührt. Alsdann werden allmählich 15 Grm. verdünnte Schwefelsäure (1,115) zugefügt und das Kochen, wenn das Pulver fein, 15 Minuten — wenn es grob ist, 20 Minuten — fortgesetzt. Nach einiger Abkühlung bringt man Alles in ein Cylinderglas und fügt soviel Wasser zu, dass das ganze Volumen dem von 110 Grm. Wasser gleichkommt. Dann filtrirt man durch ein Filter von 10,5 bis 11 Centimeter Durchmesser, fängt das Filtrat in einem graduirten Cylinder auf, bestimmt das Volumen des freiwillig Durchgelaufenen (gewöhnlich 60 Grm.) und mischt dieses mit einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Auflösung von Pikrinsäure. Man überzeugt sich, ob alle Alkaloïde ausgefüllt sind, sammelt den Niederschlag nach einer halben Stunde auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet auf einem Wasserbad zwischen Filtrirpapier und wägt.

Chinin wird angenommen als $C_{20}\,H_{12}\,NO_2 = 162$, ebenso Chinidin; Cinchonin als $C_{20}\,H_{12}\,NO = 154$, und ferner, dass in Calisaja-Rinde vorkommen:

2,5	Proc.	Chinin,
0,5	«	Chinidin und
0,5	«	Cinchonin,
3,5	Proc.	Alkaloide,

die nach der Berechnung 8,24 Proc. Pikrinate geben sollen, welche getrocknet, kein Krystallwasser enthalten und aus 1 Aeq. Alkaloïd und

*) Aus dem Holländischen übersetzt von der Redaction.

1 Aeq. Pikrinsäure ($C_{12} H_2 N_3 O_{13} = 220$) bestehen. Aus der Menge dieses Niederschlages ist daher die Quantität Alkaloïde zu berechnen.

Hager sagt nun, dass 100 Grm. des von 10 Grm. Chinarinde Abgekochten mindestens 0,824 Grm. pikrinsaure Alkaloïde geben müssten, 10 Grm. des Abgekochten daher zum wenigsten 0,0824 Grm. und 60 Grm. (die Menge des freiwillig durchgelaufenen Filtrats) also 0,494 Grm. Was verloren geht im Filtrat und Waschwasser, wird nicht in Rechnung gebracht und angenommen, dass dieser Verlust durch die dem Niederschlage anhaftenden Unreinigkeiten aufgewogen wird.

Auf gleiche Weise, wie früher die Methoden von de Vrij und Rabourdin von mir geprüft worden sind*, ist auch die von Hager der Untersuchung zu unterwerfen, und somit anzuwenden auf:

1. eine bestimmte Menge reiner China-Alkaloïde,
2. ein inniges Gemisch von ausgezogener Chinarinde, Chinin und Cinchonin und
3. Calisaja-China von bekanntem Gehalt.

I. Angewandt 0,125 Grm. bei 100⁰ getrocknetes Chinin,
0,038 « « « « Cinchonin,
0,163 Grm. = Gesammtmenge der Alkaloïde.

Die Vorschrift wurde genau befolgt, mit Ausschluss des Filtrats (nach dem Abkochen mit verdünnter Schwefelsäure), welches hier überflüssig war. Alle Flüssigkeit wurde ausgefällt und erhalten 0,378 Grm. Pikrinate = 0,160 Grm. Alkaloïde.

Das Auswaschen des Niederschlags wurde fortgesetzt, bis ein Baryumsalz keine Schwefelsäure mehr anzeigte.

Filtrat nebst Waschwasser = 240 CC.

Aus diesem Versuch ergab sich deshalb, dass:

a. unter den genannten Umständen die aufgelösten Alkaloïde vollständig ausgefällt wurden,
b. die Pikrinate der obengenannten Zusammensetzung entsprechen und
c. Filtrat und Waschwasser keine nennenswerthe Menge der Verbindungen in Auflösung halten.

II. 10 Grm. feiner, von Alkaloïden befreiter Calisaja-Rinde wurden innig gemischt mit

0,370 Grm. bei 100⁰ getrockneten Chinins und
0,084 « « « « Cinchonins,
0,454 Grm. bei 100⁰ getrockneter Alkaloïde,

dann wurde Salzsäure (4 Proc.) zugefügt, bis ein gleichförmiger Brei entstand und unter Umrühren auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft.

Diese Menge wurde für zwei Proben bestimmt und jeder Versuch bezieht sich somit auf 5 Grm. Rinde, wozu das Filter von 10 Centimeter Durchmesser (für die 10 Grm. nach Hager genügend) kaum eben ausreichte. Das Volumen des freiwillig durchgelaufenen Filtrats betrug gerade, übereinstimmend mit der Angabe, 30 CC., die Menge der Pikrinate wog 0,181 Grm. = 0,3 Grm. für die 5 Grm. = 0,127 Grm. Alkaloïde = 2,54 Proc. an Stelle von 4,54 Proc. — Volumen von Filtrat und Auswaschwasser = 150 CC.

Der Verlust von 2 Proc. = 44 Proc. von der ganzen Menge der Alkaloïde war daher beträchtlich.

Die zweite Probe von 5 Grm. desselben Pulvers lieferte bei Berechnung auf die ganze Menge Rinde 0,3116 Grm. Pikrinsäure. — Basen = 0,132 Grm. Alkaloïde = 2,64 Proc. — Filtrat und Auswaschwasser 125 CC. Verlust also ungefähr 42 Proc.

Zwischen beiden Resultaten bestand daher genügende Uebereinstimmung.

Da nun die Untersuchung der reinen China-Basen gelehrt hatte, dass diese als Schwefelsäure-Salze im aufgelösten Zustand vollständig niedergeschlagen wurden und fast die verlangte Menge Pikrinate gaben, so kann also der beträchtlich grosse Verlust nur durch die Thatsache erklärt werden, dass die Alkaloïde nicht vollständig in Auflösung gekommen waren.

III. 5 Grm. desselben Calisaja-Rinden-Pulvers, welches früher von mir untersucht worden und worin ich 4,5 Proc. Alkaloïde gefunden hatte, wurden zur Prüfung der Methode auf die natürliche Chinarinde angewandt.

Pikrinate wurden erhalten 0,23 Grm. = 0,0977 Grm. Alkaloïde = 0,1628 für die 5 Grm. Rinde = 3,25 Proc., an Stelle von 4,50 Proc.

Der Verlust betrug daher 1,25 Proc. Das Volumen des Filtrats und des Auswaschwassers betrug 100 CC.

Im Gegensatz zu dem, was man auf gute Gründe hin erwarten konnte, war daher hier der Verlust ungefähr = 28 Proc., somit, wenn auch erheblich, doch geringer als der, welchen die Analyse der mit China-Alkaloïden vermischten Rinde gegeben hatte.

Da nun Hager selbst der Meinung zu sein scheint, dass aus einem Dekokt der natürlichen Rinde auch noch andere Bestandtheile als gerade die Basen durch die Pikrinsäure niedergeschlagen werden, und die unter I. bezeichnete Untersuchung gelehrt hat, dass keine nennenswerthe Menge Alkaloïd nach der Fällung aufgelöst bleibt und durch das Waschwasser entfernt wird, lag die Vermuthung nahe, dass ausser den pikrinsauren China-Alkaloïden auch noch andere Stoffe in dem Niederschlag sein mussten, die in der mit Chinin und Cinchonin vermischten Rinde nicht zu befürchten waren, da dieselbe vorher mit verdünnter Schwefelsäure von allen auflöslichen Theilen befreit war.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung darzuthun, wurde die auf dem Filter zurückgebliebene Rinde (welche die 30 CC. freiwillig abgelaufenes Filtrat ergeben hatte) mit Wasser ausgewaschen, bis keine Schwefelsäure-Reaction mehr wahrgenommen wurde. Hierdurch wurden 500 CC. Flüssigkeit erhalten, worin die Reaction mit Chlor und Ammon zum Wenigsten 0,1 Grm. Chinin anzeigte und Jodkalium-Quecksilber 0,134 Grm. Alkaloïde.

Die mit Wasser ausgewaschene Chinarinde wurde dann mit verdünnter Salzsäure (4 Proc.) behandelt und 470 CC. einer Lösung erhalten, die, soviel die Reaction mit Chlorwasser und Ammon und mit Jodkalium-Quecksilber zeigte, 0,03 Grm. Chinin, entsprechend 0,6 Proc. enthielt.

Genauer wurde diess dadurch bestimmt, dass man die 470 CC. der sauren Lösung auf ein geringes Volumen brachte, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Aether schüttelte, und die ätherische Lösung verdampfte, wonach gerade 0,03 Grm. Alkaloïde zurückblieben.

Von der in Arbeit genommenen Rinde wurde daher von Alkaloïden u. s. w. erhalten:

0,0977 Grm. (nach Hager),
0,1340 « (durch Auswaschen mit Wasser),
0,0300 « (durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure),
0,2617 Grm. = 5,23 Proc.,

während anwesend waren 0,2250 Grm. Basen = 4,5 Proc.

Es wurden also auf die Art wirklich 0,0367 Grm. = 0,73 Proc. zuviel gefunden. Wird diess verursacht durch Stoffe, die aus dem China-Auszug durch die Pikrinsäure mitgefällt werden, und hiernach die aus

den Pikrinaten erhaltene Menge, nämlich 0,1628 Grm., um 0,0367 Grm. vermindert, so würden als Pikrinsäure-Alkaloïde nur 0,1261 Grm. = 2,52 Proc. anstatt 4,50 Proc. gefunden worden sein. Der Verlust würde dann 1,98 Proc. = 44 Proc. betragen haben, ganz übereinstimmend mit den bei II. erhaltenen Resultaten.

Nun hatte der weitere Auszug mit Salzsäure enthaltendem Wasser nur 0,03 Grm. = 0,6 Proc. in Lösung gebracht, anstatt 1,98 Proc. Dieser Unterschied jedoch wird sogleich durch die Erwägung erklärt, dass die 500 CC. Waschwasser, durch das weitere Auswaschen mit Wasser erhalten, nothwendig mehr Alkaloïde gelöst halten müssen, als aus den gefällten 30 CC. Filtrat erhalten wurden. In demselben Verhältniss musste somit auch weniger Alkaloïd in der Rinde zurückbleiben.

Zur weiteren Controle wurde noch ein Versuch mit dem Pulver derselben Calisaja-Rinde gemacht.

4,44 Grm. bei 100⁰ getrocknetes Pulver wurden behandelt und 36 CC. Filtrat (durch Auspressen des auf dem Filter zurückbleibenden wurde etwas mehr erhalten) gefällt. Der Niederschlag wog 0,236 Grm. = 0,328 Grm. für die Gesammtmenge Rinde = 1,39 Grm. Alkaloïde = 3,13 Proc. Verlust (anscheinend) = 1,37 Proc. — Volumen des Filtrats und Auswaschwassers = 150 CC.

Diess Resultat stimmte daher vollkommen mit dem des ersten Versuchs überein.

Das Ergebniss meiner Untersuchung ist daher, dass Hager's Methode der quantitativen Bestimmung der Alkaloïde in der Chinarinde kein zuverlässiges Resultat ergibt, da

1. eine ziemliche Menge der Basen nicht in Auflösung kommt und
2. durch die Pikrinsäure auch noch andere Stoffe aus dem China-Auszug gefällt und als Alkaloïd-Verbindungen berechnet werden.

In einer folgenden Mittheilung behalte ich mir vor, das Verhalten der China-Basen gegen eine Auflösung von Seignettesalz zu besprechen im Hinblicke darauf, was sich dadurch für die Unterscheidung und Trennung der Chinaalkaloïde gewinnen lässt.

Leeuwarden, April 1870.

Ueber Maassanalyse und besonders über eine neue einheitliche Methode der Bestimmung von Schwefelsäure, Baryt, Chlor, Brom und Jod.

Von

E. Bohlig.

So bedeutungsvoll die Maassanalyse für die analytische Chemie in besonderen Fällen ist, so steht es doch ausser allem Zweifel, dass ihrer häufigen und allgemeinen Anwendung noch manche Hindernisse entgegen stehen.

Die endlosen Möglichkeiten, einen Körper maassanalytisch zu bestimmen, haben natürlich einen ungeheuren Vorrath von Methoden herbeigeführt, von denen freilich nur der kleinere Theil sich das allgemeine chemische Bürgerrecht erworben hat oder voraussichtlich noch erwerben wird.

Der Grund hierzu liegt zunächst gewiss in der meist umständlichen und zeitraubenden Herstellung der divers. Titres, vorzugsweise aber meines Erachtens darin, dass den meisten bis jetzt vorgeschlagenen Methoden ein einheitliches Prinzip vollkommen abgeht, indem fast jeder maassanalytisch zu bestimmende Körper seine ureigene Titrirflüssigkeit, oft deren zwei bis drei, verlangt, die alle unter sich aufs schärfste, oft vor jedem Versuch, eingestellt und controlirt werden müssen, wenn die Resultate nicht geradezu falsch ausfallen sollen.

In allen Fällen, wo es sich um häufige Wiederholung von Analysen derselben Art handelt, wird man, gegenüber der stets umständlicheren Gewichtsmethode, der Maassanalyse trotzdem den Vorzug geben; ganz illusorisch hingegen bleibt der Vortheil der Zeitersparniss für denjenigen, dem Analysen jeder Art oft seltener, oft häufiger unter die Hand kommen.

Rechnet man hierzu noch den Umstand, dass in vielen Fällen, sei es durch stattfindende Nebenprocesse oder mangelhafte Ankündigung der Endreaction, die allenfallsige Zeitersparniss auch noch auf Kosten der Genauigkeit geht, so bleibt die allgemeine Anwendung des Titrirverfahrens auf jene wenigen Fälle beschränkt, bei denen die Vortheile

grösster Genauigkeit und sonst nicht zu erreichender Kürze Hand in Hand gehen.

Hierher gehört wohl vorzugsweise die Alkalimetrie und Acidimetrie.

Zweck dieser Mittheilung ist nun eine Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure, des Chlors, Broms, Jods und des Baryts in Vorschlag zu bringen, welche, auf dem Princip der Alkalimetrie beruhend, bei jedem der genannten Stoffe nicht mehr Zeit in Anspruch nimmt als die Titration eines Alkalis mit einer Normalsäure und ebenso keine andere Titrirflüssigkeit als nur diese Normalsäure erfordert, wie solche in jedem Laboratorium jetzt schon unentbehrlich ist.

Das einheitliche Princip dieser Methode ist einfach folgendes:

Die schwefelsauren Alkalien setzen sich in Berührung mit kohlensaurem Baryt je nach Quantität beider nur zum Theil um in schwefelsauren Baryt und kohlensaures Alkali. — Bei Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure ist diese Umsetzung vollständig und geht noch bei Temperaturen nahe dem Siedepunkte des Wassers vor sich, ohne dass im letzten Falle grössere Mengen Baryt in Lösung gehen wie es bei gewöhnlicher Temperatur statt hat.

Nach der Einwirkung der Kohlensäure auf das Gemenge von schwefelsaurem Alkali und kohlensaurem Baryt hat man also das an Schwefelsäure gebunden gewesene Alkali nunmehr als doppeltkohlensaures Salz in Lösung und bestimmt solches, nach geeigneter Entfernung des gelösten Baryts durch Kohlensäure, mittelst einer Normalsäure, um sofort den Gehalt an Schwefelsäure aufs Schärfste zu kennen.

Das gleiche Princip liegt der Barytbestimmung zu Grunde.

Ferner: Die neutralen Chlor-, Brom- und Jodmetalle resp. Alkalimetalle, worauf es hier nur ankommt, zerlegen sich bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich leicht mit reinem Silberoxyd in der Art, dass alles Chlor, Brom, Jod als Silbersalz gefällt wird, die an dieselben gebunden gewesenen Alkalien (Ammon ausgeschlossen) aber sich nunmehr in freiem Zustande befinden und folglich wie oben mittelst einer Normalsäure auf's Schärfste bestimmt werden können. Die verbrauchten CC. entsprechen direct dem Chlor-, Brom-, Jodgehalt.

Ausführung der einzelnen Bestimmungen.

A. Schwefelsäure-Bestimmung.

Die auf Schwefelsäure zu untersuchende Flüssigkeit enthält Schwermetalle, Erden oder alkalische Erden (Kalk); in diesem Falle ist sie frei

von den diese Methode beeinflussenden Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure u. s. w.

Man gibt eine passende Menge (etwa 1—1,5 Gramm) in einen bis zur Marke im Hals 500 CC. fassenden Kolben, fügt Wasser hinzu, bringt zum Kochen und lässt eine Lösung von kohlens. Kali zur Ausfällung der Basen und darüber noch so viel nachfliessen, dass dessen Menge etwa doppelt oder dreifach so viel beträgt wie diejenige des vermutheten schwefelsauren Salzes. Nach dem Verdünnen bis zur Marke und Schütteln werden durch ein Faltenfilter sofort 50 CC. in eine Porzellanschale filtrirt und mittelst einer Normalsäure kochend titrirt. Weitere 100 CC. des Filtrats gibt man in eine starke Flasche (250 CC.), fügt noch etwa 100 CC. warmes Wasser und aus der Bürette diejenige Menge Normalsäure zu, welche der Vorversuch ergab. Man verdünnt schnell bis zur Marke, setzt etwa 1 Grm. trocknen (alkalifreien) kohlensauren Baryt hinzu, verstopft luftdicht und schüttelt gut. Nach Verlauf von einigen Minuten ist die Umsetzung des schwefelsauren Alkalis sicher bewirkt; man öffnet deshalb die Flasche und bewirkt durch kräftiges Schütteln mit aufgesetztem Finger das Entweichen der überschüssigen Kohlensäure, gibt etwa $^1/_2$ Grm. gepulv. Aetzbaryt unter Schütteln hinzu und filtrirt von der sich rasch klärenden Flüssigkeit eine Probe ab; zeigt dieselbe weder mit Schwefelsäure noch angesäuertem Chlorbaryum die geringste Veränderung, auch bei längerem Stehen (wie es stets der Fall ist, wenn die angegebenen Handgriffe nur annähernd beobachtet werden), so filtrirt man weitere 50 CC. in die Porzellanschale und titrirt kochend. Die verbrauchten CC. Normalsäure entsprechen der aequivalenten Menge schwefelsaurer Salze.

Man verschafft sich auf diese Weise die Kohlensäure-Quelle innerhalb der zu analysirenden Flüssigkeit selbst und ist, sofern man den Ueberschuss des kohlensauren Kalis nicht allzugering nimmt, ohne Prüfung sicher, dass die vollständige Umsetzung des schwefelsauren Salzes bewirkt ist.

Aequivalente Gemenge von $KO\,SO_3 + 2\,(KO\,CO_2) + 2\,HCl +$ $BaO\,CO_2$, mit viel Wasser vorsichtig gemischt, zeigten nach kurzem Schütteln stets die gewünschte Umsetzung in $BaO\,SO_3 + KO{,}2\,CO_2 + 2\,KCl$, es ist deshalb mehr als hinreichend dem gegenwärtigen schwefelsauren Alkali die doppelte Menge $KO{,}CO_2$ einzuverleiben.

Der zuletzt zuzusetzende Aetzbaryt hat, wie leicht zu ersehen, nur den Zweck, die nach geschehener Einwirkung übrige, barytlösende Koh-

lensäure zu binden, da aber deren Menge in der heissen Flüssigkeit gering ist, so genügt die kleinste Menge Baryt schon, ohne dass man mit dessen Zusatz ängstlich zu sein braucht, denn alles an Schwefelsäure gebunden gewesene Alkali ist nunmehr als doppelt kohlensaures Salz zugegen; immerhin überzeugt man sich an einem kleinen Theil des Filtrats von der gänzlichen Abwesenheit der Schwefelsäure sowohl wie des Baryts, ehe man zur Titration schreitet.

Von Einfluss auf diese Methode könnten Phosphorsäure, Chromsäure, Oxalsäure u. s. w. sein, welche natürlich vorher auf geeignete Weise, etwa mit Chlorcalcium, entfernt werden müssen. Chromsäure müsste mittelst Salzsäure und Alkohol reducirt werden.

Die Schwefelsäure-Bestimmung ist in hohem Grade einfach und eignet sich ganz besonders zur Analyse der Aschen, Soda, der Stassfurter Kali-Natrongemenge, also zu einer raschen und dabei genauen, indirecten Kali-Natronbestimmung, wie ich an einzelnen Beispielen später zeigen werde.

Ich brauche kaum zu erwähnen, dass sich diese Methode in manchen Fällen mit Erfolg modificiren lässt. Hat man z. B. neutrale schwefelsaure Alkalien vor sich, so wird man statt einer unbestimmten Menge kohlensauren Kalis von diesem aus der Bürette eine genau auf Normalsäure eingestellte Menge zugeben oder, wenn ein continuirlich wirkender Apparat zur Hand, direct einen Strom reiner Kohlensäure bis zur Sättigung in die heisse Flüssigkeit leiten, nach vorhergegangenem Zusatz des BaO, CO_2, alsdann mit heissem Wasser bis zur Marke verdünnen und wie oben verfahren.

B. Ausführung der Barytbestimmung.

Man bringt die auf Baryt zu prüfende Flüssigkeit, aus welcher Schwermetalle und Erden zu entfernen wären, mit der nöthigen Wassermenge in $^1/_2$ Liter-Kolben, erhitzt zum Kochen und lässt aus der Bürette Kalicarbonat-Lösung hinzufliessen, bis aller Baryt, auch Strontian und Kalk, wenn solche zugegen, sicher ausgefällt und von dem KO, CO_2 ausserdem noch ein ziemlicher Ueberschuss (etwa das Vierfache des vorhandenen Baryts) anzunehmen ist. Nach dem Verdünnen bis zur Marke wird gut durchgeschüttelt, einige Augenblicke absitzen lassen, sodann durch ein kleines Faltenfilter sofort 100 CC. in ein Kölbchen mit Marke filtrirt und mit Normalsäure kochend titrirt bis eben zwiebelroth.

Man kennt nun genau die Menge Säure, welche erforderlich ist zur Sättigung des im Kolben befindlichen Ueberschusses von Kalicarbonat, bringt also den Filterinhalt ohne Verlust in den Kolben zurück und lässt die nöthige Menge Normalsäure recht langsam nachfliessen. Nach dem Anfüllen des Kolbens mit warmem Wasser bis zur Marke, wobei man das Verdünnungs-Wasser natürlich zum völligen Abspülen des Filters benutzt, gibt man einen Ueberschuss von reinstem gepulvertem schwefelsaurem Kali hinzu, verschliesst luftdicht und lässt unter tüchtigem Umschütteln etwa 10 Minuten einwirken.

Sind Kalk und Strontian nicht zugegen, so filtrirt man nach dieser Zeit 50 CC. in die Porzellanschale und titrirt kochend bis eben gelbroth. Die verbrauchten CC. Normalsäure geben direct den Gehalt an Baryt.

Bei Gegenwart von Strontian und Kalk würde die überschüssige Kohlensäure natürlich lösend auch auf diese Basen wirken und den Titre fälschen; in diesem Falle hat man nur nöthig, vor dem Filtriren etwas trocknen Kalkhydrats in den Kolben zu bringen und nach dem Umschütteln sich zu überzeugen, dass das Filtrat mit oxalsaurem Ammon unverändert bleibt, also Kalk und Strontian vollkommen ausgefällt sind.

Die Umsetzung des BaO, CO_2 mit KO, SO_3 bei überschüssiger Kohlensäure geht, wie schon bemerkt, noch bei Temperaturen von 60° C. vor sich, es ist deshalb anzurathen bei Baryt sowohl wie bei Schwefelsäure-Bestimmungen die Flüssigkeit nicht unter + 40° C. kommen zu lassen, weil man dadurch einen zu grossen Ueberschuss von Kohlensäure ausschliesst und in Folge dessen zuletzt um so weniger Aetzkalk oder Baryt zu ihrer Ausfällung nöthig hat; auch dürfte bei gewöhnlicher Temperatur leicht etwas $KO\,CO_2$ mit niedergerissen werden, was ich bei höherer Temperatur nicht bemerkt habe.

C. Ausführung der Chlorbestimmung.

Der auf Chlor zu untersuchenden Lösung setzt man zur Ausfällung vorhandener Metallbasen, Erden oder alkalischer Erden kohlensaures Kali in nicht zu grossem Ueberschuss hinzu, verdünnt auf 250 CC., mischt und filtrirt.

a. 50 CC. des Filtrats werden in der Porzellanschale kochend mit Normalsäure titrirt bis eben zwiebelroth,

b. 125 CC. werden in einem 250 CC. fassenden Maass-Kolben mit reinem Silberoxyd im Ueberschuss versetzt, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und öfters gut umgeschüttelt unter Abhaltung des Lichtes.

Nach Verlauf einiger Minuten werden durch ein kleines Faltenfilter 100 CC. abfiltrirt und in der Porzellanschale mit Normalsäure titrirt. Die Differenz der hier und unter a verbrauchten CC. Normalsäure mal 5 repräsentirt den Chlorgehalt der in Angriff genommenen Menge Substanz.

Einen Theil des Filtrats prüft man natürlich auf die Abwesenheit des Chlors und zwar nimmt man diese an, wenn das Filtrat mit Hg_2O, NO_5 in salpetersaurer Lösung keine Veränderung bewirkt.

Nur bei Gegenwart von etwas kohlensaurem Kali oder Natron und reinem oxydulfreiem Silberoxyd ist die sehr leicht filtrirende chlorfreie Flüssigkeit stets wasserhell, man hat deshalb auf die Herstellung und Aufbewahrung des Silberoxyds einige Aufmerksamkeit zu verwenden. Man erreicht seinen Zweck, wenn man das lege art. bereitete Silberoxyd nicht trocknet, sondern unter Wasser aufbewahrt, dem einige Tropfen reinstes übermangansaures Kali bis zur schwachröthlichen Färbung beigemischt sind. Kleinere Mengen, zum baldigen Verbrauch bestimmt, hat man selbstredend völlig ausgewaschen zur Hand stehen.

Brom und Jod lassen sich einzeln auf dieselbe Weise bestimmen, da das Verhalten derselben genau wie bei Chlor ist. Um nun diess Verfahren auch anwendbar zu machen für Gemische der Halogenverbindungen, habe ich vielfache Versuche angestellt, welche zwar bis jetzt noch ohne den erwünschten Erfolg geblieben, aber doch nach anderer Seite hin interessante Thatsachen darlegten, nämlich die, dass Jodkalium durch Kochen mit übermangansaurem Kali vollkommen zu Jodsäure-Salz oxydirt wird. Diese Thatsache erleichtert z. B. die Nachweisung kleiner Mengen Chlors oder Broms neben viel Jodmetall ungemein.

Man braucht nur das, wenn nöthig, vorher mit kohlensaurem Kali neutralisirte Gemisch mit reinstem $KO, Mn_2 O_7$ zu kochen bis letzteres in deutlichem Ueberschuss vorhanden ist, den letztern mit einem Körnchen chemisch reinem Eisenvitriol wegzunehmen und zu filtriren.

Das hinreichend verdünnte Filtrat wird mit Salpetersäure und Silbersalz versetzt; sofortiger Niederschlag oder Opalescenz zeigt Chlor resp. Brom an. Der sehr schwer lösliche Niederschlag des jodsauren Silberoxyds erscheint erst später, bei hinreichender Verdünnnung gar nicht und ist weiter daran zu erkennen, dass er selbst im directen Sonnen-

licht lange Zeit hindurch rein weiss bleibt, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali.

Man kann auch vor der Chlor-Prüfung den grössten Theil der Jodsäure durch BaO, NO_5 ausfällen.

Beleg-Analysen.

Was die Genauigkeit der im Vorangehenden mitgetheilten Bestimmungsmethoden betrifft, so mögen hier einige der vielfach wiederholten Versuche Platz finden.

Zu denselben bediente ich mich einer Normalsalzsäure und Schwefelsäure, welche im Liter nicht über $^1/_3$ Aequiv. enthielten.

Zur Feststellung der Titres wurden zunächst Normallösungen von reinstem kohlensaurem Kali, sowie Natron in der Weise hergestellt, dass je beliebige Mengen beider Salze anhaltend schwach geglüht, noch heiss in ein verschliessbares Glasrohr gefüllt und aus demselben mit Schärfe eine Partie heraus gewogen wurde.

I. 0,706 Grm. KO, CO_2 wurden mit etwa 50 CC. Wasser und einigen Tropfen Lackmustinktur in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und aus einer darüber aufgehängten Bürette, die durch eine Vorrichtung vor aufsteigenden Wasserdämpfen geschützt war, Normalsalzsäure zufliessen lassen, bis die Flüssigkeit violett wurde, der weitere Zusatz geschah nunmehr tropfenweise unter fortwährendem Kochen bis eben zwiebelrothe Färbung eintrat.

Der Moment ist bei wenig Lackmustinktur auf der weissen Porzellanfläche so scharf und ausgesprochen, dass ein Uebersättigen und Rücktitriren mit Aetznatron ganz entbehrlich wird.

Es wurden verbraucht 32,93 CC. Norm. Salzsäure, 1 CC. Norm. HCl entspricht somit $= \frac{0,706}{32,93} = 0,02143$ Grm. KO,CO_2.

II. 0,925 Grm. NaO,CO_2 wie oben titrirt bedurften 56,2 CC. Normal-Salzsäure,

1 CC. Norm.-Salzs. hiernach $= \frac{0,925}{56,2} = 0,01645$ Grm. NaO CO_2,

letzteres auf KO CO_2 berechnet ergibt $= 0,02144$ Grm. KO, CO_2.

III. In einer Porzellanschale wurde eine beliebige Menge gelöstes KO, CO_2 mit Normal-Schwefelsäure bis eben zwiebelroth titrirt und verbraucht = 12,7 CC. Normal-Schwefelsäure.

Die neutrale Lösung wurde in eine starke bis zum Halse 250 CC. fassende Rollflasche gespült und mit heissem Wasser (von etwa 40° C.) bis zur Marke verdünnt. Nach dem Zufügen von alkalifreiem BaO, CO_2 wurde ein schwacher Strom reiner CO_2 hindurchgeleitet bis keine Absorption mehr zu verspüren war und nunmehr etwas Aetzbaryt-Pulver unter tüchtigem Schütteln beigefügt.

Das wasserhelle Filtrat war vollkommen frei von Schwefelsäure sowohl wie von Baryt und wurden von demselben deshalb 50 CC. sofort mit der Normalschwefelsäure titrirt, es waren erforderlich 2,55 CC. $\times$ 5 = 12,75, — ursprünglich wurden verbraucht = 12,7.

Man sieht, dass der Process vollkommen glatt in der oben angegebenen Weise verläuft.

IV. Eine Lösung von KO, CO_2, von welcher 10 CC. genau 16,15 CC. Normalsalzsäure bis zur genauen Sättigung bedurften, wurde mit Normalschwefelsäure titrirt und gebraucht = 12,7 CC. Norm.-Schwefels. Mit dem Ganzen wurde wie unter III. verfahren, nur dass statt CO_2 einzuleiten dieselbe in der Flüssigkeit selbst entwickelt wurde, indem derselben vor dem Verdünnen bis zur Marke 20 CC. obiger Lösung von KO, CO_2 und dann behutsam 32,3 CC. Normalsalzsäure einverleibt wurden.

50 CC. des Filtrats erforderten 2,55 CC. Normalschwefelsäure, was aufs Ganze berechnet wiederum 12,75 CC. ergibt.

V. 25 CC. einer Kalicarbonat-Lösung, welche zur genauen Sättigung 16 CC. Normalsalzsäure bedurft hätten, versetzte ich mit nur 8 CC. der letzteren, gab überschüssiges Silberoxyd hinzu und verdünnte bis 250 CC. Nach 5 Minuten langer Einwirkung unter öfterem Schütteln zeigte das Filtrat mit Hg_2O, NO_5 nicht die geringste Veränderung, es wurden deshalb sofort weitere 50 CC. abfiltrirt und mit Normalsalzsäure kochend titrirt. Es waren erforderlich = 3,2 CC. Norm.-Salzs., was auf das Ganze berechnet wieder 16 CC. beträgt. Die ursprünglich zugesetzten 8 CC. Normalsalzsäure sind also durch das Silberoxyd vollständig gefällt worden, während die an dieselbe gebunden gewesene Menge Kalium ohne Verlust wieder in Freiheit versetzt wurde.

VI. Es wurden mit aller Genauigkeit hergestellt:

a. Eine Lösung von $KO SO_3$, — 1000 CC. = 9,162 Grm. scharf geglüht. $KO SO_3$.

b. Eine Lösung von $KO CO_2$, — 1000 CC. = 34,62 Grm. scharf geglüht. KO, CO_2.

Die Normalsalzsäure entsprach nach Versuch I. und II.:

pro 1 CC. Normal-Salzs. = 0,021437 Grm. KO, CO_2

auf KO, SO_3 berechnet = 0,02703 " KO, SO_3.

In eine bis zur Marke im Hals 250 CC. fassende starke Flasche gab ich:

25 CC. obiger Lösung von KO, SO_3, etwa 150 CC. heisses Wasser (50° C.), sowie 10 CC. obiger Lösung von KO, CO_2 und liess aus der Bürette, starke Bewegung möglichst vermeidend, diejenige Zahl CC. Normalsalzsäure langsam zufliessen, welche (nach dem Vorversuch) jene 10 CC. Lösung von KO, CO_2 zur Sättigung erforderten, nämlich 16,15 CC.

Die Flasche wurde nun rasch bis zur Marke mit warmem Wasser angefüllt, etwa 1 Grm. gepulv. reiner BaO, CO_2 zugeschüttet, verstöpselt und unter öfterem Schütteln etwa 10 Minuten einwirken lassen. Nach dieser Zeit wurde geöffnet, mit aufgesetztem Finger noch einige Male kräftig geschüttelt und als keine Kohlensäure mehr entwich, 1 Messerspitze voll reinen gepulv. Aetzbaryts unter wiederholtem Aufschütteln beigemischt. Die abfiltrirte Probe zeigte sich vollkommen frei von SO_3 und BaO. 50 CC. des Filtrats, titrirt, verbrauchten = 1,7 CC. × 5 = 8,5 CC. Normalsalzsäure.

1 CC. Norm.-Salzs. entspricht nach Versuch I. und II. = 0,02703 Grm. KO, SO_3, mithin 8,5 CC. = 0,22975 KO, SO_3. Die in 25 CC. obiger Lösung von KO, SO_3 enthaltene Menge ist aber gleichfalls = 0,229 Grm. KO, SO_3.

Man sieht, die Uebereinstimmung ist eine nahezu vollständige; es kann die Normalsäure somit einmal nach I. und II. auf Alkalien, sodann nach VI. direct auf schwefelsaures Kali eingestellt werden und man erhält dieselben Werthe, d. h. unbedingte Gewissheit ihres wahren Gehaltes.

Die Vortheile, welche diese neuen, auf einheitlichem Princip beruhenden Bestimmungsmethoden bieten, dürften genügen zur Aufnahme weiterer Versuche von competenter Seite her, um über die Tragweite der angeregten Methode ein richtiges Urtheil festzustellen.

Im Folgenden will ich noch angeben, wie sich eine Aschenanalyse, z. B. der verschiedenen Pottasche-Sorten auf alle ihre gewöhnlich zu berücksichtigenden Bestandtheile rasch und dabei genau ausführen lässt.

Die nach I. und II. auf Alkalien, sowie nach Versuch VI. auf schwefelsaures Kali eingestellte Normalsäure (HCl) erhält folgende berechnete und direct gefundene Wirkungswerthe:

Normalsalzsäure:

1 CC. entspricht = 0,012407 Grm. SO_3
= 0,00559 « SO_3-CO_2 (Differenz von SO_3 u. CO_2)
= 0,01099 « Chlor.
= 0,02703 « KO,SO_3
= 0,02314 « KCl
= 0,02143 « KO,CO_2
= 0,01646 « NaO, CO_2 — somit 1 Grm. = 60,75 CC. HCl.
= 0,02202 « NaO, SO_3
= 0,00403 « KO, SO_3 — KCl (Differ. von KO, SO_3 und KCl).

Die zu untersuchende Pottasche, wenn frei von Aetzalkali, was besonders bestimmt wird, glüht man anhaltend schwach und wägt sodann aus dem verschlossenen Röhrchen eine beliebige Menge, nicht unter 5 Grm., heraus, löst mit Wasser und verdünnt soweit, dass 25 CC. genau 1 Grm. Pottasche enthalten. Der Rückstand wird gesammelt und gewogen.

a. 25 CC. dieser Lösung werden nach Versuch I. und II. mit Norm.-Salzsäure titrirt.	Die verbrauchte Zahl CC. wird mit obigen 0,00559 multiplicirt.
b. weitere 25 CC. sind nach Versuch VI. zu behandeln, also nur mit Wasser und der unter a. verbrauchten CC. Zahl HCl, sodann mit BaO, CO_2 u. s. w. zu versetzen und zu titriren wie oben.	Die verbrauchte Zahl CC. Salzsäure wird mit 0,02703 multiplicirt.
c. 25 CC. werden mit Silberoxyd direct digerirt und ein aliquot. Theil wird titrirt.	Die Anzahl der hier mehr als unter a. verbrauchten CC. HCl wird mit 0,00403 multiplicirt.

d. das Gewicht der in 1 Grm. Asche enthaltenen Salze wird durch Wägen des Rückstandes aus der Differenz bekannt.

1) Die unter a, b, c, d erhaltenen Werthe addirt repräsentiren das Gewicht, welches die in 1 Grm. Pottasche enthaltenen Salze liefern würden, wenn dieselben in schwefelsaure Salze übergeführt werden.

2) Die unter a, b und c zusammen verbrauchten CC. Normalsalzsäure, mit dem Werth für KO, SO_3 (0,02703) multiplicirt, ergeben das Gewicht, welches das in schwefelsaure Salze übergeführte 1 Grm. Pottasche liefern müsste, wenn als Basis nur Kali zugegen wäre.

Ist die Pottasche natronfrei, so müssen die Werthe 1 und 2 gleich oder nahezu gleich sein, und man berechnet den unter a bekannt gewordenen Titre durch Multipliciren mit 0,021437 auf KO, CO_2.

Ist Natron neben Kali vorhanden, so ergeben 1 u. 2 eine Differenz, welche nach vereinfachter Rechnung nur mit 3,29 multiplicirt zu werden braucht, um den Gehalt an NaO, CO_2 für 1 Grm. Pottasche zu erfahren,

denn: 16,11 : 71 = gefundene Differenz: x $\begin{pmatrix} x = NaO\,SO_3 \\ y = NaO\,CO_2 \end{pmatrix}$

oder

$$x = \frac{\text{Differenz} \times 71}{16{,}11}$$

oder

$$x = \text{Differenz} \times 4{,}4072$$

ferner

$$71 : 53 = (\text{Differenz} \times 4{,}4072) : y$$

$$y = \frac{(\text{Differenz} \times 4{,}4072) \times 53}{71}$$

$$y = \text{Differenz} \times 3{,}29 \text{ (eigentlich } 3{,}28985\ldots)$$

VII. Directer Versuch.

Es wurde eine Lösung von reinstem kohlensaurem Kali und reinstem schwefelsaurem Natron hergestellt. Dieselbe enthielt genau

$\left\{ \begin{array}{l} 0{,}6795 \text{ Grm. } KO, CO_2 \\ 0{,}342 \text{ Grm. } NaO, SO_3 \end{array} \right.$ in je 25 CC.

	1.	2.	3.
Summa	—	—	1,0215
a. 25 CC. der Lösung titrirt und verbraucht 31,7 CC. Normal-Salzsäure, folglich 31,7 × 0,00559 =	—	—	0,1772
b. 25 CC. zur Bestimmung von KO,SO_3, an Normal-Salzsäure verbraucht 15,55 CC., folglich 15,55 × 0,02703 =	0,4203	—	—
c. Gesammtzahl verbrauchter CC. Normal-Salzsäure unter a. und b. = 47,25, folglich 47,25 × 0,02703 =	—	1,27716	—
Summa .	—	1,27716	1,1987

Die Berechnung der fertigen Analyse ist hiernach höchst einfach, denn es enthält:

Columne 2 = 1,27716 schwefels. Salze mit Kali zur Base gedacht.
Summa v. Col. 3 = 1,1987 « « Kali und Natron.
Die Differenz = 0,07846 × 3,29 = **0,258 Grm.** NaO, CO_2.

Ferner ist:

31,7 CC. Gesammt-Titre für kohlensaure Alkalien,
15,67 aber den oben gefund. 0,258 Grm. NaO,CO_2 entsprechende,
somit sind 16,03 CC. Normal-Salzsäure für KO, CO_2 verbraucht;
daher 16,03 × 0,021437 = 0,3436 Grm. KO CO_2.

Die in Arbeit genommene künstliche Pottasche enthielt deshalb, da das zugesetzte schwefelsaure Natron in der Analyse als KO SO_3 und NaO CO_2 erscheint,

0,3436	Grm.	KO, CO_2
0.258	«	NaO, CO_2
0.4203	«	KO, SO_3
1,0219.		

Wenn man die unter VII. b titrirte Flüssigkeit zur Trockne bringt, glüht und wägt, so erfährt man das Gewicht der Chlormetalle, da aber deren Chlor-Gehalt bereits bekannt ist durch die Gesammtzahl der verbrauchten CC. HCl (unter a u. b), so hat man eine zweite, von der eben angegebenen unabhängige Natron-Bestimmung, welcher in Fällen, wo es auf grosse Genauigkeit ankommt, der Vorzug eingeräumt werden muss, wenigstens wird man sich ihrer dann stets zur Controle des Ganzen bedienen, da das Mehr an Arbeit, was durch das Eindampfen von etwa 50 CC. Flüssigkeit erwächst, nicht sehr in Anschlag zu bringen ist.

Eisenach, im Mai 1870.

Zur Analyse der Silicate.

Von

E. Ludwig.

Ein von G. v. Rath zuerst beschriebener Feldspath vom Näröëdal in Norwegen *) war in den letzten Monaten Gegenstand mehrerer Analysen, welche von G. v. Rath, **) von Rammelsberg ***) und von mir †) ausgeführt wurden und die folgenden Resultate ergaben:

*) Poggend. Annalen **136**, 424.

) Daselbst **136, 424 u. **138**, 171.

***) Daselbst **139**, 178.

†) Sitzungsbericht d. Wiener-Akademie, Bd. LX, I. Abtheilung.

	G. v. Rath.		Rammelsberg.		Ludwig.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Kieselsäure	51,32	51,78	51,35	—	48,94	49,34
Thonerde	31,35	30,77	32,50	32,27	33,26	33,36
Kalk	15,65	16,23	15,33	14,67	15,10	14,85
Natron	1,86	—	—	3,29	3,30	3,36

Rammelsberg ist geneigt,*) die nicht unerheblichen Differenzen der Zahlen für Kieselsäure und Thonerde der Unsicherheit der Methoden zuzuschreiben, welche zur Analyse der Silicate in Anwendung kommen. Die genaue Trennung und Bestimmung der Kieselsäure und Thonerde ist allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, allein sie ist nach meinen Erfahrungen nicht unmöglich und namentlich lassen sich Differenzen, wie die aus den obigen Daten sich ergebenden, leicht vermeiden; ich möchte sogar behaupten, dass die Resultate von sorgfältig ausgeführten Silicatanalysen sich denen anderer Mineralanalysen, was Genauigkeit betrifft, ganz gut an die Seite stellen lassen. Die Kieselsäure lässt sich allerdings nicht direct quantitativ aus der mit kohlensaurem Alkali geschmolzenen Masse abscheiden, ein Theil geht immer in Lösung (selbst wenn man wiederholt mit Salzsäure abdampft und dann durch längere Zeit auf 130—140° erhitzt) und muss separat bestimmt werden. Wenn aber die Aufschliessung vollkommen gelungen ist und wenn die abgeschiedene Kieselsäure einigemale mit erwärmter Salzsäure behandelt wurde, so ist sie in den meisten Fällen absolut rein; sie hinterlässt mit Flusssäure behandelt, keinen Rückstand, und nur bei sehr schwer aufschliessbaren Silicaten kann es vorkommen, dass ein kleiner, wenige Milligramme betragender Rückstand bleibt. Die mit den übrigen Bestandtheilen in Lösung befindliche Kieselsäure wird durch Ammoniak vollständig mit der Thonerde gefällt und kann nach dem Glühen der unreinen Thonerde, durch wiederholtes Behandeln mit rauchender Salzsäure vollständig und so rein abgeschieden werden, dass sie mit Flusssäure behandelt keinen Rückstand hinterlässt. Versäumt man die bei der Thonerde gebliebene Kieselsäure in Rechnung zu bringen, dann wird natürlich die Kieselsäurebestimmung zu niedrig, die Bestimmung der Thonerde von der Aufschliessung mit kohlensaurem Alkali zu hoch ausfallen. Wenn die Thonerde aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung mit Ammoniak gefällt, dann sofort auf's Filter gebracht, gewaschen und geglüht wird,

*) Poggend. Annalen **139**, 178.

so ist sie allerdings sehr unrein, sie enthält nebst Kieselsäure auch noch etwas Kalk, Magnesia und Alkalien; wenn man aber nach der ersten Fällung mit kohlensäurefreiem Ammoniak absetzen lässt, nur die klare Flüssigkeit durch's Filter giesst, den Niederschlag in Salzsäure löst, die Lösung sehr stark verdünnt und nun abermals mit Ammoniak fällt, so erhält man nach dem Auswaschen und Glühen eine Thonerde, welche nur die unvermeidlich anhaftende Kieselsäure enthält; man kann sich davon leicht überzeugen, indem man die kieselsäurehaltige Thonerde nach dem Wägen mit rauchender Salzsäure behandelt, die Lösung von der Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrate die reine Thonerde bestimmt, ihr Gewicht mehr dem der kleinen Menge abgeschiedener Kieselsäure wird dann sehr nahe dem Gewichte der unreinen kieselsäurehaltigen Thonerde gleichkommen.

Die von der Thonerde durch Ammoniak befreite Flüssigkeit enthält keine wägbaren Mengen von Kieselsäure mehr, so dass man (wenn zum Eindampfen der Filtrate nur Platingefässe verwendet wurden) Kalk und Magnesia frei von Kieselsäure abscheiden kann.

Um zu zeigen, wie weit Uebereinstimmung in den Ergebnissen mehrerer Analysen eines Silicates zu erreichen ist, und wie die Bestimmungen der Thonerde von der Aufschliessung mit kohlensaurem Alkali zu denen der Flusssäure-Aufschliessung sich verhalten, führe ich die Resultate mehrerer Analysen eines Oligoklases von Ytterby an, welche in meinem Laboratorium vorgenommen wurden.

Von dem Materiale, welches mir Herr Director G. Tschermak gütigst zur Verfügung stellte, wurden mit Sorgfalt reine Stücke ausgewählt und von diesen soviel gepulvert und gleichförmig gemengt, als für sämmtliche Analysen erforderlich war. Die bei den Analysen befolgte Methode war im Wesentlichen folgende: das zum feinsten Pulver zerriebene, getrocknete Mineral wurde mit kieselsäurefreiem kohlensaurem Natron-Kali gemengt und vor der Glasbläserlampe so lange erhitzt, bis die Masse in ruhigen Fluss kam; nach dem Erkalten wurde in Salzsäure gelöst und im Wasserbade zur staubigen Trockene gebracht, hierauf wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, Wasser zugefügt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abfiltrirt, die in der Platinschale zurückbleibende Kieselsäure noch 3 bis 4 Male mit erwärmter Salzsäure behandelt, endlich auf's Filter gebracht und ausgewaschen. Die geglühte Kieselsäure wurde jedesmal nach dem Wägen mit Flusssäure behandelt, sie hinterliess bei keiner Analyse einen wägbaren Rückstand.

Das Filtrat von der Kieselsäure wurde mit kohlensäurefreiem Ammoniak (unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses) gefällt, nach dem Absetzen die Flüssigkeit decantirt, der Niederschlag im Becherglase in Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen abermals mit Ammoniak gefällt; erst nach dieser zweiten Fällung wurde die Thonerde auf's Filter gebracht, mit Hilfe der Bunsen'schen Filtrirvorrichtung ausgesaugt und ausgewaschen. Nach dem Glühen und Wägen der so abgeschiedenen Thonerde wurde dieselbe im Platintiegel 2 bis 3 mal mit rauchender Salzsäure erwärmt, wobei sich die Thonerde verhältnissmässig leicht und vollständig auflöst, während die Kieselsäure ungelöst bleibt; die letztere nach dem Wägen mit Flusssäure behandelt, hinterliess niemals einen wägbaren Rückstand. Der Beweis dafür, dass die 2 mal gefällte Thonerde nach sorgfältigem Auswaschen nur Kieselsäure als Verunreinigung enthält, wurde dadurch geliefert, dass nach Abscheidung der Kieselsäure aus der salzsauren Lösung die Thonerde nochmals gefällt, gewogen und das Filtrat untersucht wurde; im letzteren waren weder Kalk noch Alkalien nachzuweisen, es blieb nach dem Eindampfen und Glühen kein bestimmbarer Rückstand und das Gewicht der nun ganz reinen Thonerde mehr dem der kleinen Kieselsäuremenge kam dem Gewichte der unreinen Thonerde sehr nahe gleich. War die Thonerde nur einmal gefällt, so enthielt sie neben Kieselsäure auch noch Kalk und namentlich Alkalien.

Das Abdampfen der Filtrate von der Thonerde geschah ausschliesslich in Platingefässen; bisweilen schied sich dabei eine sehr geringe (etwa 2—3 Milligramme betragende) Menge Thonerde aus, welche gesammelt und gewogen wurde, bevor man den Kalk fällte. Bezüglich der Flusssäure-Aufschliessung sei nur erwähnt, dass die aufgeschlossene Masse 2 bis 3 mal mit Schwefelsäure abgedampft und gelinde geglüht wurde, um die letzten Spuren von Kieselfluorwasserstoff zu vertreiben. Die Thonerde wurde auch hier 2 mal gefällt, nach dem Glühen löste sie sich in Salzsäure vollständig auf und das nach der Fällung dieser Lösung mit Ammoniak erhaltene Filtrat enthielt weder Kalk noch Alkalien.

Ich lasse nun die Resultate der Analysen des Oligoklases folgen.

Die Analysen I. II. III. VIII. sind von mir; IV. V. IX. von Herrn C. Etti; VI. X. XI. von Herrn N. Teclu und VII. von Herrn F. Oberhofer ausgeführt.

I. 1,4504 Grm. Substanz mit kohlensaurem Kali-Natron aufgeschlossen, gaben 0,9370 Grm. reine Kieselsäure, 0,3389 Grm. unreine

Thonerde und 0,0448 Grm. Kalk. Die unreine Thonerde mit Salzsäure gelöst, hinterliess 0,004 Gr. Kieselsäure.

II. 1,4552 Grm. Substanz gaben 0,934 Grm. reine Kieselsäure, 0,3414 Grm. unreine Thonerde und 0,0444 Grm. Kalk. Die unreine Thonerde gab beim Behandeln mit Salzsäure 0,0065 Grm. Kieselsäure.

III. 1,5042 Grm. Substanz gaben 0,9636 Grm. reine Kieselsäure und 0,3578 Grm. unreine Thonerde. Diese letztere hinterliess beim Auflösen in Salzsäure 0,0104 Grm. Kieselsäure; die Lösung mit Ammoniak gefällt gab 0,3450 Grm. reine Thonerde.

IV. 1,5765 Grm. Substanz gaben 1,008 Grm. reine Kieselsäure, 0,3767 Grm. unreine Thonerde und 0,0506 Grm. Kalk; die unreine Thonerde lieferte beim Behandeln mit Salzsäure 0,0154 Grm. Kieselsäure.

V. 1,2585 Grm. Substanz gaben 0,8090 Grm. reine Kieselsäure und 0,2965 Grm. unreine Thonerde. Diese hinterliess beim Auflösen in Salzsäure 0,0081 Grm. Kieselsäure.

VI. 1,6354 Grm. Substanz gaben 1,0439 Grm. reine Kieselsäure, 0,3951 Grm. unreine Thonerde und 0,0548 Grm. Kalk; die unreine Thonerde gab beim Auflösen in Salzsäure 0,0156 Grm. Kieselsäure und die Lösung mit Ammoniak gefällt gab 0,3749 Grm. reine Thonerde.

VII. 2,2396 Grm. Substanz gaben 1,4304 Grm. reine Kieselsäure, 0,5394 Grm. unreine Thonerde und 0,0716 Grm. Kalk. Aus der unreinen Thonerde wurden 0,0206 Grm. Kieselsäure abgeschieden.

VIII. 1,9682 Grm. Substanz mit Flusssäure aufgeschlossen gaben 0,4504 Grm. Thonerde, 0,0622 Grm. Kalk, 0,3616 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium und 0,0881 Grm. Kaliumplatinchlorid.

IX. 2,2505 Grm. Substanz gaben 0,5169 Grm. Thonerde, 0,0698 Grm. Kalk, 0,3993 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium und 0,0872 Grm. Kaliumplatinchlorid.

X. 1,7451 Grm. Substanz gaben 0,3997 Grm. Thonerde, 0,0539 Grm. Kalk, 0,3171 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium und 0,0795 Grm. Kaliumplatinchlorid.

XI. 2,0246 Grm. Substanz mit Flusssäure aufgeschlossen gaben 0,4692 Grm. Thonerde und 0,0644 Grm. Kalk.

Daraus ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	Aufgeschlossen mit kohlensaurem Kali-Natron.							Aufgeschlossen mit Flusssäure.			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Kieselsäure	64,88	64,63	64,75	64,91	64,92	64,79	64,79	—	—	—	—
Thonerde	23,09	23,01	22,93	22,91	22,91	22,92	23,16	22,88	22,97	22,9	23,17
Kalk	3,09	3,05	—	3,20	—	3,35	3,19	3,16	3,10	3,09	3,18
Kali	—	—	—	—	—	—	—	0,86	0,75	0,85	—
Natron	—	—	—	—	—	—	—	9,02	8,78	8,88	—

Mittel

	Aufschliessung mit kohlensaurem Natron-Kali.	Flusssäure-Aufschliessung.	Mittel aus allen Analysen.
Kieselsäure	64,81	—	64,81
Thonerde	22,99	22,98	22,99
Kalk	3,18	3,13	3,15
Kali	—	0,82	0,82
Natron	—	8,89	8,89
			100,66

Durch diese Angaben wird, wie ich glaube, zur Genüge bewiesen, dass bei richtiger Behandlung die Kieselsäure aus Silicaten sich vollkommen rein abscheiden lässt, und dass eine genaue Bestimmung derselben möglich ist. Aus der Zusammenstellung der Mittelzahlen für Thonerde und Kalk ergibt sich ferner, dass diese Bestandtheile aus der Aufschliessung mit kohlensaurem Alkali sich ebenso scharf bestimmen lassen, wie aus der Aufschliessung mit Flusssäure. Man muss sich eben nicht damit begnügen, die abgeschiedenen Niederschläge zu wägen und in Rechnung zu bringen, sondern dieselben stets einer sorgsamen Prüfung unterziehen und die in denselben enthaltenen fremden Bestandtheile quantitativ bestimmen.

Verlässliche Resultate wird man bei einer Silicatanalyse nur dann erhalten, wenn man sich von der Reinheit der Kieselsäure durch Behandlung mit Flusssäure überzeugt, wenn man die Thonerde zweimal fällt und wenn man in dem Niederschlage, welcher aus der Aufschliessung mit kohlensaurem Alkali als unreine Thonerde erhalten wird, die anhängende Kieselsäure quantitativ abscheidet und in Rechnung bringt. Schon vor langer Zeit hat Bunsen auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht, und es sind z. B. seine Analysen des isländischen Tuffgebirges *) in der oben besprochenen Weise ausgeführt.

Wien, im Juni. 1870.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, p. 265.

Ueber Blattgrün und Blumenblau.

Von

Dr. **Schönn.**

Alkohol zieht bekanntlich aus grünen Blättern einen gelbgrünen Farbstoff aus, der im Spectroskop drei Absorptionsstreifen zeigt, im Roth, Orange und Grün; der Streifen im Roth besteht aus zwei schwarzen Rändern und der etwas Licht durchlassenden Mitte; der im Orange liegt sehr wenig links von den Natriumlinien und der im Grün rechts von denselben etwa in derselben Entfernung, wie der im Roth. Namentlich der im Roth lässt sich noch in verdünnten Lösungen erkennen. Niemals gelang es mir, neben diesen Streifen im alkoholischen Auszuge ausser der allgemeinen Absorption des blauen und violetten Theils des Spectrums, die bei g beginnt, andere zu bemerken. Als Beweis, dass dieser Farbstoff durch Alkohol keine Veränderung erleidet, dient Folgendes. Brachte ich je nach der Dicke ein oder zwei grüne Blätter zwischen Glasplatten vor den Spectralapparat, so sah ich den Streifen im Roth genau an der entsprechenden Stelle; die andern traten erst dann deutlich hervor, wenn die Blätter in Folge der Hitze der beleuchtenden Flamme gelbgrün geworden waren. Ohne Zweifel bewirkt der wässerige Inhalt der vollkommen grünen Blätter, dass zu viel Licht durch dieselben hindurchgelangt, ohne die Chlorophyllablagerungen in den Zellen passirt zu haben, da ja viele Körper durch Wasserimbibition durchsichtiger werden; der durch das Trocknen entstehende gelbgrüne Farbenton entspricht demjenigen des durch eine alkoholische Chlorophylllösung gegangenen Lichts. Recht verbreitet ist die Ansicht Fremy's, dass Chlorophyll aus einem gelben und blauen Farbstoffe bestehe; allein der von ihm vorgeschlagene Weg, diese Farbstoffe durch ein Gemenge von Aether und Salzsäure zu trennen, führt nicht zu diesem Ziele; die gelbgrüne Aetherschicht zeigt spectroskopisch die drei Streifen des Blattgrüns, und die salzsaure untere Schicht, die durchaus nicht blau ist, sondern oft nur in Folge einer leichten Trübung einen schmutzig blaugrünen Ton annimmt, enthält ebenfalls nur durch Säure etwas verändertes Blattgrün. Chlorophyll erfährt nämlich

durch Säuren in optischer Hinsicht eine geringe Veränderung; zwischen den beiden Streifen b und c im Orange und Grün fast in der Mitte, rechts von den Natriumlinien, entsteht ein schwacher Absorptionsstreifen d im Grün. — Hinsichtlich der Veränderung des Blattgrüns durch Alkalien bemerke ich, dass, wenn man den alkoholischen Auszug abdampft und den Rückstand mit Natronlauge behandelt, das goldgelbe alkalische Filtrat zwei Absorptionsstreifen zeigt, einen bei e, der Mitte des im Roth befindlichen Chlorophyllstreifens entsprechend, und den zweiten bei f zwischen den Streifen im Roth und Orange des unveränderten Blattgrüns. Ein gleiches Resultat, wenn schon schwieriger und weniger klar, erhält man, wenn man die vielfach mit Wasser ausgekochten zerkleinerten Blätter mit Natronlauge behandelt und entweder diesen Auszug oder die alkoholische Lösung des darin durch Salzsäure erzeugten Niederschlags spectroskopisch untersucht. — Rücksichtlich des blauen Farbstoffs, welchen man durch Behandlung blauer Blumenblätter, etwa von Hyacinthen oder Veilchen, mit Alkohol erhält, habe ich zu bemerken, dass derselbe im Spectroskop ebenfalls drei Absorptionsstreifen zeigt und neben diesen nicht etwa diejenigen des unveränderten Chlorophylls, so dass die Möglichkeit bleibt, ihn aus dem Blattgrün entstanden zu denken; der erste Streifen liegt zwischen den im Roth und Orange befindlichen Chlorophyllstreifen, dem letztern näher gerückt; der zweite breitere im Anfange des Grüns befindet sich etwa an der Stelle des durch Säuren hervorgerufenen Chlorophyllstreifens; der dritte weit schwächere liegt etwas rechts von dem im Grün liegenden Streifen c des unveränderten Chlorophylls. Säuren färben den blauen Farbstoff bekanntlich schön roth, und bei dickerer Flüssigkeitsschicht sieht man im Spectroskop nur rothes Licht links von den Natriumlinien; in dünnerer Schicht hellt sich das Spectrum vom violetten Ende her auf und es bleibt zuletzt ein breites Absorptionsband rechts von den Natriumlinien, etwa so breit wie der helle rothe Theil des Spectrums links, das sich bei fortgesetzter Verdünnung nicht etwa auf einen schmalen Streifen reducirt, sondern das gleichmässig heller wird, aber breit bleibt.

Stettin, den 10. Mai 1870.

Zum Nachweise der Borsäure durch Curcumafarbstoff.

Von
Dr. **Schönn.**

Da Curcumapapier auch durch andere Stoffe ähnlich wie durch Borsäure gefärbt wird, möchte ich einiges über die Verbindung der Borsäure mit dem Curcumafarbstoff mittheilen, insofern daraus noch mehr erhellt, dass die Reaction charakteristisch ist.

Versetzt man den gelben alkoholischen Auszug der Curcumawurzel mit Borsäure und dampft ab, so bemerkt man, dass erst bei sehr starker Concentration die bekannte rothe Färbung eintritt, der Grund, weshalb man die Reaction erst nach dem Trocknen des Curcumapapiers erhält. Verdampft man darauf vollständig zur Trockne, so erhält man einen Rückstand, der im reflectirten Lichte metallisch grüngelb, ähnlich wie gewisse Anilinverbindungen, glänzt. Die Abdampfschale sieht im Innern oft wie vergoldet aus. Am besten erhält man über die Färbung Auskunft, wenn man einige Tropfen auf einer Glasplatte vollständig zur Trockne verdampft. Der Rückstand erscheint dann im durchgehenden Lichte roth, im reflectirten goldgelb, metallisch glänzend, was man häufig noch besser mit der Lupe erkennt. Einmal erhielt ich durch freiwilliges Verdunsten des Alkohols rothe Krystalle, deren Flächen das Licht metallisch reflectirten; da man aber in diesem Falle stets zugleich durchgehendes rothes Licht erhält, ist der Metallglanz nicht so entschieden, als wenn die Verbindung in äusserst dünner Schicht auf einer glatten Fläche haftet. Die Krystalle erwiesen sich im Polarisationsmikroskope als das Licht doppelt brechend. Diese Verbindung der Borsäure mit Curcumafarbstoff ist in Alkohol mit gelber Farbe löslich, ganz unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, so dass der metallische Reflex auch unter Wasser und Säuren bleibt. Borsaures Natron liefert gleiche Resultate nur nach Zusatz von Säure.

Stettin, den 2. Juni 1870.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu Molybdän- und Titansäure (II).

Von

Dr. Schönn.

Nachdem ich pag. 41 dieses Bandes mitgetheilt, dass Molybdän- und Titansäure durch saure Wasserstoffsuperoxydlösung respective gelb und rothgelb gefärbt werden, kann ich jetzt hinzufügen, dass die rothgelb gefärbte Titansäure durch reducirende Agentien, wie Zinnchlorür, Zinkstaub und Eisenoxydul wieder farblos wird. Die gelb gewordene Molybdänsäure verhält sich ebenso, nur muss man Zinnchlorür und Zinkstaub vorsichtig zusetzen, um eben nur Entfärbung zu erreichen, ohne Reduction zu molybdänsaurem Molybdänoxyd. Für die Entfärbung liegen zwei Erklärungen nahe. Entweder sind die gelben Säuren nur Modificationen der farblosen und gehen in die letzten wieder über, sobald das Wasserstoffsuperoxyd durch reducirende Stoffe unwirksam gemacht wird, oder, was mir jetzt wahrscheinlicher ist, die farblosen Säuren haben durch die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds Sauerstoff aufgenommen, der, nur lose gebunden, leicht wieder abgegeben wird, ähnlich wie bei den Superoxyden. Schliesslich möchte ich concentrirte Titansäurelösung als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd empfehlen, da einmal die rothgelbe oder bei geringen Mengen gelbe Färbung stets eintritt, wenn andere Reagentien, z. B. Jod enthaltende, Wasserstoffsuperoxyd anzeigen, und da ferner, was wichtiger ist, die bisherigen Reagentien die Reaction auch bei andern oxydirenden Stoffen, z. B. salpetriger Säure geben, Titansäure dagegen nur bei Wasserstoffsuperoxyd.

Stettin, den 2. Juni 1870.

Bestimmung des Kalis in Form von Weinstein und Trennung des Kalis vom Natron.

Von

Dr. **E. Fleischer** aus Dresden.

Die Bestimmung des Kalis als Weinstein ist an und für sich keine neue, sondern im Gegentheil eine schon oft vorgeschlagene Methode. Ueber die Löslichkeit des Weinsteins liegen jetzt ebenfalls ausführliche und gediegene Beobachtungen vor, von denen ich nur die schöne Arbeit von Herrn Kissel *) erwähne. Noch ehe ich dieselbe zu Händen bekam, machte ich ähnliche Versuche über die Löslichkeit des Weinsteins in alkoholischem Wasser und gelangte hierbei zu der Thatsache, dass Weinstein bei Gegenwart von freier Weinsäure oder von doppelt weinsaurem Ammon in 50-procentigem Alkohol so unlöslich ist, dass weder ein vermehrter Zusatz von absolutem Alkohol, noch (bei Abwesenheit von Ammonsalzen) Platinchlorid, noch endlich Picrinsäure im Filtrat eine sichtbare Trübung hervorbringen; diess ist selbst dann nicht der Fall, wenn noch mehr Alkohol zugefügt wird. Bringt man in eine solche mit den genannten Reagentien vergeblich auf Kali geprüfte Lösung aber nur 5 Milligramme Chlorkalium, so entsteht schon nach wenigen Minuten eine deutliche Trübung und später sogar ein bemerkenswerther Niederschlag; während sonst auch nach mehreren Stunden keine Reaction eintritt. Diese Thatsache liefert also wohl den hinlänglichen Beweis von der Unlöslichkeit des Weinsteins in 50-procentigem Alkohol und zeigt, dass ein stärkerer Alkoholgehalt, wie ihn Berthelot und Fleurieu vorschreiben, zur vollständigen Fällung des Kalis als Weinstein unter den Umständen, welche ich angeben werde, nicht erforderlich ist. Meine Absicht bei diesen Untersuchungen über die Unlöslichkeit des Weinsteins in starkem Alkohol war aber nicht eigentlich darauf gerichtet, die Weinsäure nur zur Abscheidung von Kali zu benutzen, sondern mit dieser Fällungsmethode die Möglichkeit zu verbinden, auch Kali von Natron zu trennen. Das saure weinsaure Natron ist aber ebenfalls in Weingeist ziemlich

*) Siehe diese Zeitschrift **8**, 409.

schwer löslich, es war also eine Methode zu finden, welche umgeht, dass sich die zugesetzte Weinsäure mit Natron verbindet, wenn dieses mit Kalisalzen zugleich in Lösung ist.

Diess vermeide ich nun dadurch, dass ich den Ueberschuss der Weinsäure an Ammoniak binde und dieses gleichzeitig mit dem Weinstein als saures weinsaures Ammon niederschlage. Ehe ich aber auf meine Methode eingehe, muss ich erst einige Bemerkungen über die Löslichkeit des weinsauren Ammons und dessen Reactionen zu Natronsalzen machen.

Das saure weinsaure Ammon ist sehr schwer löslich, aber nicht so unlöslich als der Weinstein in starkem Alkohol. Platinchlorid gibt eine wenn auch schwache Reaction mit einer Lösung von weinsaurem Ammon in Weingeist von 50, ja selbst 70 Proc. Noch deutlicher erkennt man die nicht völlige Unlöslichkeit des Salzes mit ein paar Tropfen Chlorkalium-Lösung, welche binnen wenigen Secunden schon eine Trübung, später einen kleinen Niederschlag von Weinstein hervorbringen. Natronsalze dagegen geben keine Reaction. Das Kalisalz der Weinsäure ist also bedeutend unlöslicher, als das Ammonsalz derselben.

Es ist bekannt, dass das doppelt weinsaure Natron in etwa 8 Theilen, das entsprechende Ammonsalz aber in 200 Theilen kaltem Wasser löslich ist. Man sollte daher glauben, dass Weinsäure zu einem Gemisch von essigsaurem Natron und so viel essigsaurem Ammon, als zur Bildung des Ammon-Tartrats erforderlich ist, zugesetzt, keine Spur saures weinsaures Natron, sondern bloss das Ammonsalz bilden müsse; diess ist aber nur unter gewissen Umständen der Fall. Enthält das Gemisch weit mehr essigsaures Natron als Ammon, so bildet sich — auch wenn weniger Weinsäure, als zur Bildung des Ammon-Tartrats erforderlich ist, zugesetzt wird — stets ein Theil Natron-Tartrat. In der Hitze wird diese Reaction noch beschleunigt. Versetzt man eine solche Lösung dann mit dem gleichen Volumen starken Alkohol und filtrirt nach einer halben Stunde, so gibt das Filtrat mit Salmiaklösung sogleich eine Trübung, ein Beweis, dass das Natron-Tartrat darin enthalten ist.

Diese Reaction lehrt aber die Bildung von weinsaurem Natron umgehen. Man hat nämlich nur nöthig, dafür Sorge zu tragen, dass alles Natron an stärkere Säuren als Essigsäure, das Ammon aber — so weit es zur Fällung der Weinsäure dient — bloss an Essigsäure gebunden sei. In der That zeigte es sich auch, dass eine Lösung von doppelt weinsaurem Natron mit entsprechenden Mengen Salmiak und dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, stets ein Filtrat gab, welches sich mit Sal-

miak nicht trübte, was aber eintrat, wenn statt Salmiak essigsaures Ammon bei der Zersetzung des Natronsalzes angewandt wurde.

Gibt man daher zu einer Mischung eines Natronsalzes mit einer Mineralsäure und essigsaurem Ammon freie Weinsäure, so entsteht unter allen Umständen bei genügender Menge von Ammonacetat nur saures weinsaures Ammon, aber keine Spur des Natrontartrats.

Diese Verhältnisse gestatten es mittels Weinsäure alles Kali ohne Beimengung von Natron in alkoholischer Lösung abzuscheiden. Wie ersteres trotz der jedesmaligen Beimischung von saurem weinsaurem Ammon am einfachsten bestimmt werden kann, soll im Folgenden beschrieben werden.

Die Methode verlangt, dass nur die Salze der Alkalien und keine anderen Säuren als Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure zugegen seien. Durch Chlorbaryum, dessen Ueberschuss man mit kohlensaurem Ammon beseitigt, lassen sich übrigens viele andere Säuren, namentlich aber Schwefelsäure, Chromsäure und Phosphorsäure, auf einfache Weise entfernen.

Nachdem diese Bedingungen erfüllt sind, wird die schwach salzsaure Lösung auf 20—30 CC. eingedampft und essigsaures Ammon zugefügt. Hierauf setzt man so viel reine Weinsäure hinzu, als zur Fällung des Kalis erforderlich ist; jedenfalls muss das essigsaure Ammon ausreichen, um alle Weinsäure zu binden. Unter Umrühren lässt man den Niederschlag erst in der kalten wässrigen Lösung sich ruhig bilden; dann erst fügt man ein gleiches oder $1^1/_2$-faches Volumen Spiritus von 95 Proc. hinzu, rührt gut um und lässt so lange stehen, bis sich der Niederschlag ganz klar abgesetzt hat, was meist in einer Stunde der Fall ist.

Man filtrirt, wäscht mit Weingeist von 60 Proc. aus und löst den Niederschlag, welcher nur aus Kalibitartrat und Ammonbitartrat besteht, in 100 oder 150 CC. heissem Wasser in einer Porzellanschale auf. Die Lösung wird mit Lackmustinctur gefärbt und dann mit Normal- und 10tel Normal-Kali genau bis zur Blaufärbung titrirt. Die verbrauchten CC. Kalilösung werden abgelesen und eine ebenso grosse oder grössere gemessene Menge Normal-Kali mit der Pipette zugefügt. Alsdann wird das Ganze so weit eingedampft, dass alles Ammon weggekocht ist. In der Regel genügt dazu zwei Drittel der Flüssigkeit wegzudampfen; man kann aber auch fast zur Trockne einengen. Hierauf wird mit Normal- und Zehntelnormal-Salzsäure auf roth titrirt, und die verbrauchten CC. von den zugesetzten CC. Kali abgerechnet. Man findet so die CC. Kali,

welche dem Ammon entsprechen. Zieht man diese von den zuerst verbrauchten ab, so entspricht die Differenz dem Kaligehalt. Hätte man also beispielsweise zuerst 40 CC. Normal-Kali bis zur Blaufärbung verbraucht, darauf wieder 40 CC. zugesetzt, eingedampft, mit Salzsäure zurücktitrirt und darauf 15 CC. verbraucht, so entspräche die Ammonmenge 40 — 15 = 25 CC. Normal-Kali und der Niederschlag entspricht daher 40 — 25 CC. = 15 CC. = 15 × 47,2 = 0,7080 Grm. KO. Man kann auch statt beides zu titriren den Niederschlag von weinsaurem Kali und Ammon glühen und den Rückstand von kohlensaurem Kali, der zuweilen auch etwas Cyankalium enthält, titriren; das Glühen muss aber dann vorsichtig geschehen, weil sich die Masse stark aufbläht und durch Schäumen leicht Verluste entstehen.

Statt als Fällungsmittel reine Weinsäure anzuwenden, könnte man auch saures weinsaures Ammon nehmen, jedoch bietet dieses Salz wegen seiner grossen Neigung zu schimmeln keine besonderen Vorzüge.

Das Natron, welches in dem alkoholischen Filtrat enthalten ist, kann entweder durch Eindampfen mit Salzsäure und Glühen als Chlornatrium oder durch Fällung mit Kieselflusssäure alkalimetrisch bestimmt werden.

Dass die Methode eine vollständige Fällung des Kalis und zuverlässige Trennung vom Natron gewährt, will ich nicht durch eigene günstige Analysen, sondern durch die angeführten Thatsachen belegen.

Dresden, 18. Mai 1870.

Ueber Rosolsäure als Indicator bei der Pettenkofer'schen Kohlensäure-Bestimmung.

Von

E. Schulze und **M. Märcker.**

Von F. Schulze in Rostock*) ist als Indicator bei der Pettenkofer'schen Kohlensäure-Bestimmung, anstatt der älteren «Tupf-Methode» auf Curcuma-Papier, Curcuma-Tinctur empfohlen, welche direct dem mit-

*) Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen **12**, 1, 1869. — Diese Zeitschrift **9**, 290.

telst Oxalsäure zu titrirenden Barytwasser zugesetzt werden soll. Nach Gottlieb*) ist zu demselben Zweck eine Lackmus-Tinctur zu verwenden, bei deren Bereitung Lackmus, durch vorheriges Digeriren mit 85 Proc. Weingeist, von einem verunreinigenden violetten Farbstoff zu befreien ist.

Wir benutzen in gleicher Weise schon seit längerer Zeit die Rosolsäure, eine Substanz, welche versuchsweise von Dr. W. Kubel als Indicator zur Titration der bei der Stickstoff-Bestimmung vorgeschlagenen Schwefelsäure in Anwendung gebracht ist.

Wir stellen die Rosolsäure durch Erhitzen von Phenol ($1\frac{1}{2}$ Th.) mit Oxalsäure (1 Th.) und concentrirter Schwefelsäure (1 Th.) auf 140 bis 150° C. nach Kolbe's Vorschrift dar. Bei Anwendung von wasserhellem Phenol ist die erhaltene Rosolsäure, nach dem Waschen mit Wasser, ohne weitere Reinigung zu benutzen. Dieselbe wird in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Kalilauge vorsichtig neutralisirt. Bei der Titration werden dem Barytwasser wenige Tropfen dieser Tinctur zugesetzt. Die purpurrothe, höchst intensive Farbe des Baryumsalzes der Rosolsäure wird durch den geringsten Säure-Ueberschuss in ein schwaches Gelb verwandelt.

Wir haben Rosolsäure, Curcuma und Lackmus einer vergleichenden Prüfung unterzogen und gefunden, dass alle drei Reagentien für den genannten Zweck eine hinreichende Empfindlichkeit besitzen. Wir ziehen die Anwendung der Rosolsäure vor, weil diese Substanz an Empfindlichkeit Curcuma und namentlich Lackmus noch zu übertreffen scheint, und sich besonders vor der Curcuma durch die Lebhaftigkeit der Farben-Reaction auszeichnet.

Von der Anwendung der Rosolsäure bei der Titration von Stickstoff-Bestimmungen sind wir zurückgekommen, da, in den zuweilen gefärbten Flüssigkeiten, die Deutlichkeit der Reaction getrübt wird.

Landwirthschaftl. Versuchs-Station Weende-Göttingen.

---

*) Chem. Centralblatt 1869, 749. — Diese Zeitschr. 9, 251.

Sicherheitsvorrichtung an Wasserbädern.

Von

K. Reuss.

Der im Nachfolgenden beschriebene, mit den einfachsten Mitteln herzustellende Apparat soll es ermöglichen, die Gasflamme unter einem Wasserbade nach dem Verdampfen des Wassers momentan auszulöschen und so das Spritzen verdampfender Flüssigkeiten zu verhüten. Derselbe ist im Probirlaboratorium der Dortmunder Hütte seit einigen Wochen im Gebrauche und hat sich als ganz zuverlässig erwiesen. Dadurch, dass er selbstwirkend ist, gestattet er das oft so zeitraubende Abdampfen auch in Zeiten zu besorgen oder fortzusetzen, wenn Niemand im Laboratorium zugegen ist.

Fig. 7.

In den Boden des kupfernen Wasserbades ist ein Haken a eingenietet. An diesen wird die Schleife eines gewöhnlichen, nicht zu starken leinenen Fadens eingehängt, welcher bei c über den Rand des Wasserbades geht und bei b an das Ende des Hebelarmes d befestigt wird. Bei b befindet sich ein bleiernes Gewicht. Der Hahn der Gaslampe, welcher mit dem Hebel in Verbindung steht, ist so gebohrt, dass er in der Lage d geöffnet, in der punktirten Lage e geschlossen ist.

Sobald der letzte Tropfen Wasser verdampft ist, brennt der Faden bei a ab und der fallende Hebel schliesst das Gas ab.

Zur Prüfung des Bittermandelöles und des Nelkenöles.

Von

F. A. Flückiger. *)

I. Das Bittermandelöl.

Das Nitrobenzin oder Mirban-Oel ist seit dem Aufschwunge der Anilinfarben-Industrie eine jedermann leicht zugängliche Substanz geworden, welche ohne Bedenken das ungefähr zwanzigmal theurere Bittermandelöl ersetzen kann, wo es nur auf den Geruch und auf äusserliche Anwendung abgesehen ist. Selbst bei Gelegenheit des innerlichen Gebrauches, z. B. zum Zweck der Aromatisirung von Branntweinen, dürfte im Grunde gegen das Nitrobenzin nicht mehr einzuwenden sein, als gegen das rohe blausäurehaltige Bittermandelöl; nach den bis jetzt vorliegenden toxikologischen Erfahrungen wenigstens stellt sich das Nitrobenzin zwar allerdings als narkotisches Gift heraus, dessen Gefährlichkeit jedoch im Ganzen schwerlich bedeutender genannt werden kann, als die des Bittermandelöls. **) Da ferner das letztere wohl kaum jemals anders als in Form von Bittermandelwasser zur medicinischen Anwendung gelangt, so bietet die Unterscheidung der beiden Flüssigkeiten mehr ein praktisch kaufmännisches oder allgemein wissenschaftliches als ein pharmaceutisches Interesse. Immerhin taucht das Problem von Zeit zu Zeit auch in der pharmaceutischen Literatur auf, so dass es wohl gerechtfertigt sein dürfte, die nachstehenden bezüglichen Erfahrungen hier mitzutheilen.

Die Unterscheidung von Bittermandelöl und von Nitrobenzin bietet keine Schwierigkeit, wenn beide rein vorliegen. Das specifische Gewicht des ersteren beträgt ungefähr 1,04 bis 1,044, ***) dasjenige des Nitrobenzols 1,180 bis 1,209, so dass Wagner schon hierauf auch eine Methode zur quantitativen Schätzung des letzteren in Bittermandelöl gegründet hat. Benutzt man noch die Löslichkeit des Benzaldehyds in wässeriger Auflösung von Natriumbisulfit, so lässt sich, vom Cyanwasserstoff abgesehen, eine annähernd genaue Trennung des Bittermandelöles vom Nitrobenzin

*) Vom Verfasser mitgetheilt.

**) Vergl. Husemann, Supplementbd. z. Handb. der Toxikologie. 1867. 118.

***) oder höchstens 1,075. Gmelin, Handbuch, VI. 15.

erreichen.*) Jedoch wird wohl seltener quantitative Bestimmung gefordert werden, sondern vielmehr nur eben der wirkliche Nachweis des Nitrobenzins, welcher dem Wagner'schen Verfahren noch durch charakteristische Reactionen beigegeben oder vorausgeschickt werden muss. Dergleichen das Nitrobenzin bezeichnende Reactionen sind z. B. von Maisch**) und von Dragendorff***) in Anregung gebracht worden. Ersterer stützt sich darauf, dass Nitrobenzin durch weingeistiges Kali in braunes Harz,†) das Bittermandelöl aber in benzoësaures Kalium übergeführt wird. Dragendorff hat gezeigt, dass sich beide Substanzen zu Natrium verschieden verhalten; Nitrobenzin färbt sich damit dunkel, Bittermandelöl liefert weisse Flocken. Wagner erklärte diese beiden Methoden für ungenügend, was ich vollkommen bestätigt finde. Die einzige Reaction, welche hier in Betracht kommen kann, ist offenbar die Ueberführung des Nitrobenzins in Anilin und dessen gefärbte Derivate. Schon bei dem oben angedeuteten von Maisch benutzten Verfahren entsteht, wie Zinin gezeigt hat, etwas Anilin, reichlicher aber bei der Behandlung des Nitrobenzins mit Wasserstoff, welcher entweder nach A. W. Hofmann durch Zink und Salzsäure oder nach Béchamp durch Essigsäure und Eisen geliefert wird. Letztere Methode namentlich dient wie bekannt zur fabrikmässigen Gewinnung von Anilin und analogen Stoffen.

So lässt sich Nitrobenzin in der That mit Leichtigkeit erkennen: man darf es nur mit Weingeist verdünnen und mit Zink und Salzsäure zusammenstellen, nach dem Aufhören der Gasentwickelung mit Kali übersättigen, das Anilin in Aether überführen und durch seine Farbenreactionen zur Anschauung bringen.††) Es liegt auf der Hand, dass sich dieses Verfahren zur Auffindung des Nitrobenzins in Bittermandelöl so gut wie in andern Flüssigkeiten eignet. Obwohl diese Methode in der That Eingang gefunden hat, vermisse ich Angaben über ihre Empfindlichkeit, was mich zunächst zu den nachstehenden Versuchen veranlasst hat, welche überdiess eine Vereinfachung der Prüfung ergeben haben. Es ist nämlich nicht nothwendig, Weingeist zuzusetzen und das Anilin abzuscheiden, so-

---

*) Wagner, diese Zeitschrift **5**, 285. 1866.

) Proceedings of the American Pharm. Associat. 1858. 61. — Diese Zeitschrift **1, 377. 1862.

***) Diese Zeitschrift **3**, 478. 1864.

†) Das unreine Azoxydifune von Zinin.

††) Vergl. Dugend, in Wittstein's Vierteljahresschrift XIV. (1865) 180 und Dragendorff, Gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. 1868. 194.

fern es nicht auf die äusserste Genauigkeit abgesehen ist. Ich übergiesse ganz einfach granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure (1,11), füge das zu prüfende Oel bei, schüttle häufig und giesse nach ungefähr 2 Stunden den wässerigen Theil der Flüssigkeit auf ein durchnässtes Filtrum. Die ablaufende Flüssigkeit ist farblos, wenn man Erhitzung vermieden hatte, welche übrigens nicht leicht eintritt, weil die Gasentwickelung durch Zugiessen des Bittermandelöles ganz auffallend vermindert wird. Das im Filtrat enthaltene Anilinsalz lässt sich ohne weitere Reinigung unmittelbar in angedeuteter Weise in gefärbte Verbindungen überführen, wozu sich eine Menge von Oxydationsmitteln eignen, am besten chlorsaures Kalium, chromsaures Kalium oder Eisenchlorid. Fügt man einer kleinen Menge des Filtrates einige Körnchen des Chlorates bei, so tritt eine violette oder, bei geringeren Mengen von Anilin, rothe Färbung ein. Das Chromat ruft eine blaue Farbe hervor, welche bald in roth, braun und schliesslich in dunkelgrün oder beinahe schwarz übergeht; Eisenchlorid gibt eine rothe Färbung. Die Wirkung des chromsauren Kaliums ist von sehr grosser Empfindlichkeit; diejenige des Chlorates aber ihrer grösseren Reinheit wegen mehr zu empfehlen. Reagirt das letztere Salz nicht sofort, so muss durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure nachgeholfen und ein Stündchen gewartet werden. Auch Chlorwasser, Baryumhyperoxyd, Kaliumpermanganat lassen sich anwenden, aber die 3 vorangestellten Reagentien sind zuverlässiger, namentlich ruft Kaliumchlorat noch bei grosser Verdünnung eine schöne und rein rosenrothe Färbung hervor.

Diese höchst einfache Methode erlaubt, ein Procent Nitrobenzin in Bittermandelöl mit Sicherheit aufzufinden, obwohl Kaliumchlorat erst nach einiger Zeit wirkt. Je langsamer dieses aber geschieht, desto reinere Rosenfarbe nimmt die Flüssigkeit an; das Chromat hingegen zeigt augenblicklich das Vorhandensein von Anilinsalz an. Man erhält diese Reactionen, wenn auch nur 1 bis 2 Grm. eines mit 1 Proc. Nitrobenzin versetzten Bittermandelöles 1 bis 2 Stunden mit 10 Grm. gekörntem Zink und 10 Grm. verdünnter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln zusammengebracht werden. Sehr intensive Färbungen treten auf den ersten Schlag ein, sobald das Nitrobenzin auf 5 Proc. ansteigt. Man kann auf diese Art das Nitrobenzin auch in gerichtlichen Fällen rasch nachweisen, sofern man in geeigneter Weise ohne Verlust an Anilin eine Concentration der Flüssigkeit durchführt.

Dieser Zweck lässt sich erreichen einerseits durch vorsichtiges Ein-

dampfen eines sauer gehaltenen Auszuges, der mit Zink und Schwefelsäure behandelten Flüssigkeit, andererseits dadurch, dass das Anilin vermittelst Kalis abgeschieden und mit Aether aufgenommen wird. Eine derartige Vervollständigung der von mir vorgeschlagenen Methode gestattet auch in Bittermandelöl noch weniger als 1 Proc. Nitrobenzin aufzufinden; für die Praxis ist eine solche Schärfe aber kaum jemals erforderlich.

Ersetzt man Zink und Schwefelsäure durch gepulvertes Eisen und Essigsäure, so ist die Einwirkung auf das Nitrobenzin weit heftiger und im Filtrat das Eisenoxydulsalz etwas störend, wenn man es nicht beseitigen will, wodurch das Verfahren seine Einfachheit einbüsst.

So gute Resultate nun auch die vorstehende Untersuchungsmethode liefert, so lässt sie sich doch noch wesentlich vereinfachen. Es ist nämlich durchaus nicht nöthig, Schwefelsäure, d. h. Wasserstoff, zu Hülfe zu nehmen, um das Nitrobenzin in Anilin überzuführen. Bringt man Bittermandelöl, welches Nitrobenzin enthält, mit reducirtem Eisen oder mit Zinkstaub in ein Glas, verschliesst mit einem festgebundenen Korkstöpsel und erhält das breiförmige Gemenge einige Stunden (oder Tage) bei der Temperatur des kochenden Wassers, so erfolgt die Bildung des Anilins sicher. Sie wird noch befördert, wenn man etwas Weingeist zugibt. Nachher wird jedenfalls mit ein wenig Weingeist verdünnt und filtrirt. Man hat nun in Lösung das ätherische Oel und das Anilin, welche man durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure trennt, indem man den Weingeist verdampft und dadurch eine concentrirtere Lösung des Anilinsulfates gewinnt. Die letztere wird durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filtrum gegossen und ist nun ohne Weiteres zu den schon beschriebenen Reactionen tauglich, welche aber hier noch reiner ausfallen. Man kann die Anwesenheit des Anilins z. B. auch in der Weise sehr elegant vorführen, dass man mit der schwefelsauren, vom ausgeschiedenen Oele filtrirten Lösung des Anilins einen Streifen Löschpapier tränkt und an der Luft etwas trocknet, was der überschüssigen Schwefelsäure wegen nicht vollständig geschieht. Bestreut man dieses Blatt Papier nun mit einigen Stäubchen von chlorsaurem Kalium, so umgibt sich jedes mit einer tief dunkelblauen Zone, welche durch violett in roth und grün übergeht. Für gerichtliche Zwecke würde sich dieses Verfahren trefflich eignen.

Kaum habe ich nöthig zu erwähnen, dass reines Bittermandelöl in gleicher Weise behandelt, keine farbigen Reactionen gibt. Erhält man auch bei zu lange anhaltender Einwirkung des metallischen Eisens oder Zinks auf das Oel ein etwas bräunlich gefärbtes schwefelsaures Filtrat,

so vermag doch Kaliumchlorat demselben keine blaue, rothe oder grüne Färbung zu ertheilen, wenn Nitrobenzin nicht zugegen war.

Ich habe gehofft, die Umwandlung des Nitrobenzins in Anilin noch besser vermittelst Magnesiums erreichen zu können, mich aber in dieser Erwartung getäuscht gefunden. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen wirkt entschieden besser, aber Bohrspäne oder Draht von letzterem genügen durchaus nicht.

Schliesslich möge noch mit Bezug auf Weingeist, welcher dem Bittermandelöl beigemengt sein könnte, bemerkt werden, dass ein wohl berechneter gleichzeitiger Zusatz von Alkohol und von Nitrobenzin das specifische Gewicht der Waare unverändert lassen würde. Aber schon 5 bis 10 Proc. Weingeist werden durch rauchende Salpetersäure verrathen. Gleiche Volumina der letztern und des weingeistfreien Bittermandelöls mischen sich ruhig, während Alkohol eine stürmische Zersetzung durch die Salpetersäure erleidet.

II. Zur Prüfung des Nelkenöles.

Das Nelkenöl ist durch seinen Hauptbestandtheil, das Eugenol (Nelkensäure), so wohl charakterisirt und zugleich so billig, dass es vermuthlich nicht häufig gefälscht wird. Wird das Eugenol an Basen gebunden, so würden sich die meisten ätherischen Oele, welche etwa zugesetzt sein könnten, durch den Geruch erkennen lassen, welchen sie dem übrig gebliebenen Antheile des Nelkenöles ertheilen. Fette Oele würden sich durch Verringerung des specifischen Gewichtes verrathen und — mit Ausnahme des Ricinusöles — durch ihre geringe Löslichkeit in Weingeist, mit welchem reines Nelkenöl sich in allen Verhältnissen mischt.

Fasst man das chemische Verhalten des Eugenols in's Auge, so muss man gestehen, dass kein Körper sich so sehr zur Verfälschung des Nelkenöles eignet, wie das jetzt so allgemein verbreitete Phenol (Carbolsäure). Ich glaube nicht, dass ein Gemenge von Nelkenöl und Phenol zu ungefähr gleichen Theilen sich sofort mit Sicherheit am Geruche erkennen lässt, wenigstens mache ich mich dazu nicht anheischig, so dass ich die Möglichkeit derartiger Fälschungen nicht bezweifeln kann.

Ich habe mir deshalb die Frage gestellt, wie ein Zusatz von Phenol in Nelkenöl auf chemischem Wege zu ermitteln wäre. Nach mancherlei unbefriedigenden Versuchen bin ich bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, das sich auf die grössere Löslichkeit des Phenols in Wasser gründet. Man schüttelt ungefähr 2 bis 10 Grm. des zu prüfenden Oeles

mit der 50- bis 100fachen Menge heissen Wassers anhaltend durch, giesst letzteres nach dem Erkalten klar ab oder concentrirt es noch, wenn es auf die grösste Schärfe abgesehen ist, durch langsames Verdunsten in gelinder Wärme. Zu einigen Cubikcentimetern der wässerigen Flüssigkeit gibt man einen Tropfen Ammoniak und streut nun eine kleine Prise guten Chlorkalks darauf. Enthält das Nelkenöl auch nur einige Procente Phenol, so nimmt die Flüssigkeit nach öfterem Schütteln eine grüne, zuletzt in blau übergehende Farbe an, welche sich tagelang hält. Reines Nelkenöl zeigt dieses Verhalten nicht.

Phenol in 100 Theilen Wasser gelöst, nimmt bekanntlich mit Eisenchlorid eine schön violette Farbe an. Ist aber Nelkenöl zugegen, so tritt diese Reaction nicht ein, oder doch nicht in genügender Reinheit.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Eisens durch Natrium-Hyposulfit.

Von

A. C. Oudemans jr.

Vor ungefähr drei Jahren habe ich (Zeitschr. f. analyt. Chem. VI., 129; Archives Neerlandaises IV., 155) eine Methode zur Bestimmung des Eisens in den Ferridsalzen vorgeschlagen, welche darauf beruht, dass Ferridsalze, bei Gegenwart einer kleinen Menge eines Cupridsalzes, durch Zufügung von Natrium-Hyposulfit eine gleichmässige und schnelle Reduction erleiden, deren Ende durch das Verblassen der mit Kaliumrhodanid versetzten Flüssigkeit angezeigt wird.

Diese Methode ist neulich von F. Mohr in der dritten Auflage seines Lehrbuchs der chemisch-analytischen Titrirmethode einer Kritik unterworfen worden, welche darauf hinausgeht, dass die Methode ganz und gar unbrauchbar ist.

Ich kann die Mohr'sche Kritik nicht unbeantwortet lassen, erstens weil ich nicht den Schein auf mich laden will, als ob ich mich dem von ihm gesprochenen Urtheil unterwerfe, und zweitens weil das von ihm Angeführte unbegründet ist und den Beweis liefert, dass er meine ursprüngliche Abhandlung nicht oder nur sehr flüchtig gelesen hat und jedenfalls das Princip der Methode nicht erfasst hat.

»Diese Methode,« so fängt die Mohr'sche Kritik an (l. c. S. 291), »hat sich mir als vollkommen unbrauchbar herausgestellt, denn es entsteht immer gegen das Ende ein trübmachender Niederschlag von Kupferrhodanür, der jede weitere Unterscheidung unmöglich macht. Wenn man trotz des Niederschlags mit unterschwefligsaurem Natron vollkommen die Farbe fortnimmt, und noch einige Tropfen Kupferlösung zusetzt, so vermehrt sich der Niederschlag bedeutend und es tritt wieder die rothe Farbe des Eisenrhodanids auf. Es hängt also die Menge des zuzusetzenden Hyposulfits von der Menge des zugesetzten Kupfervitriols ab.»

Was Mohr im vorstehenden ersten Satze behauptet, ist nicht ganz richtig. Wenn man beim Zufügen von Kaliumrhodanid und Kupfersalz gewisse Grenzen überschreitet, so entsteht allerdings immer ein Niederschlag; wenn man aber die Menge von einem der beiden Reactive nur sehr klein nimmt, bleibt die Flüssigkeit lange Zeit hindurch klar und verliert beim Zufliessen des Natriumhyposulfits allmählich ihre Farbe, bis sie endlich ganz farblos geworden ist. In meiner ursprünglichen Abhandlung schrieb ich vor, der sauren Eisenlösung ein oder zwei Tropfen einer ziemlich starken Kupfervitriol-Lösung und 2—5 CC. einer 1 procentigen Kaliumrhodanid-Lösung hinzuzufügen. Auf diese Weise habe ich früher viele Bestimmungen ausgeführt, deren Resultate sehr befriedigend waren *).

Später fand ich, dass es besser ist, etwas mehr Kupfersalz und dagegen viel weniger Kaliumrhodanid zuzusetzen. Weil das Gelingen der Operation wesentlich von der Menge der benutzten Reactive abhängt, so halte ich es für nicht überflüssig, darüber Näheres mitzutheilen. Ich füge der Eisenlösung, gleichviel ob sie mehr oder weniger concentrirt ist, 3 CC. einer 1 procentigen Kupfervitriol-Lösung, 2 CC. concentrirte Salzsäure und für jede 100 CC. der Flüssigkeit 1 CC. einer 1 procentigen Kaliumrhodanid-Lösung zu. Die freie Salzsäure schadet nicht, übt vielmehr einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Reaction aus, wenn man nur Sorge trägt, die Temperatur nicht zu sehr zu erhöhen. Ausserdem verzögert sie die Bildung des Cuprorhodanids.

---

*) Ich erlaube mir, als Seitenstück zu der Mohr'schen Kritik eine Abhandlung von Carl Balling zu citiren (Oesterreich. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1869 Nr. 19; Dingler's P. J., **192**, S. 410; Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie IX. S. 99), worin der Verfasser seine Zufriedenheit über meine Methode bezeugt, und angibt keine grösseren Fehler als solche von 0,3% gemacht zu haben.

Es ist vorzuziehen, concentrirte Lösungen, wenn sie nur nicht allzuviel freie Säure enthalten, nicht zu verdünnen, sondern ihnen sogleich nach dem Versetzen mit K Rn und $Cu\,SO_4$ die Lösung des Hyposulfits anfangs in einem Strahl, später tropfenweise zuzufügen; dabei muss die Flüssigkeit stets umgeschüttelt werden.

Mit dem, was im 2. und 3. Satze der Mohr'schen Kritik enthalten ist, kann ich vollkommen einstimmen. Sobald sich ein Niederschlag von Cuprorhodanid zeigt, ist die Probe verloren; aber die Bildung des Niederschlags muss auch gerade vermieden werden. Dass diess wirklich möglich ist, davon kann sich Jeder überzeugen, der den Versuch macht, aber dabei die von mir vorgeschriebenen Regeln streng einhält.

Folgen wir indessen Mohr weiter:

«Diess ist wirklich die erste vorgeschlagene Methode, wo zwei Indicatoren mitspielen. Allein der Kupfervitriol ist an sich kein Indicator, sondern er spielt selbst in der Zersetzung mit, zerstört einen Theil des Hyposulfits, der nachher dem Eisenoxyd auf die Rechnung gesetzt wird. Wenn man Kupfervitriol mit unterschwefligsaurem Natron zusammenbringt, gelinde erwärmt und nun Rhodankalium zusetzt, so entsteht der graublaue Niederschlag, welcher dem Kupferjodür ähnlich sieht. Natürlich ist auf seine Entstehung ein Theil des unterschwefligsauren Natrons verwendet worden und das ist falsch bei einem Indicator.»

Die in den beiden letzten Sätzen beschriebenen Erscheinungen sind zu allgemein bekannt, um näher darauf einzugehen. Mohr bezieht sie fälschlich auf die Reaction, welche das Princip meiner Methode darstellt und gibt eine ganz verkehrte Vorstellung von dem, was ich gemeint und geschrieben. Denn ich benutze das Kupfersalz nicht als Indicator, sondern nur als ein Mittel, um die Reduction des Ferridsalzes durch Hyposulfit zu beschleunigen. Das Kaliumrhodanid allein ist Indicator; das Kupfersalz wird abwechselnd unter dem Einflusse des Hyposulfits in Cuprosalz und unter dem des Ferridsalzes in Cupridsalz verwandelt und spielt also eine Rolle, welche derjenigen der sogenannten Contact-Substanzen ähnelt.

Offenbar ist es falsch, was Mohr behauptet, dass das Kupfersalz einen Theil des Hyposulfits in Anspruch nimmt; denn wenn das Titriren abgelaufen ist, und man gerade genug Hyposulfit (aber nicht mehr) zugefügt hat, um die Flüssigkeit zu entfärben, so ist das Kupfersalz doch noch am Ende als Cuprid-Verbindung darin vorhanden. Wird jetzt noch mehr Reactiv zugetröpfelt, so fängt zuerst das gebildete Cuprosalz an zu

persistiren, weil keine Stoffe mehr da sind, welche es in Cupridsalz überführen könnten.

Ich habe dieses Alles schon 1867 (Zeitschr. f. analyt. Chemie VI., S. 131 u. f.) erwähnt; musste es aber nochmals ausführlicher auseinander setzen, weil das früher Mitgetheilte nicht deutlich genug zu sein schien, von Mohr wenigstens nicht verstanden ist.

Jedoch vielleicht habe ich Mohr missverstanden; vielleicht meint er, das Hyposulfit reducire erst bleibend das Kupfersalz und später erst das Eisensalz. Dass diess nicht der Fall sein kann, erhellt hinlänglich aus dem, was wir von der Wechselwirkung zwischen sauren Cupro- und Ferridsalzen wissen, eine Wirkung, welche kurz so zusammengefasst werden kann, dass Ferridsalze unter dem Einflusse von Cuprosalzen nach der allgemeinen Formel,

$$\overset{II}{Cu_2}\,\overset{I}{R_2} + \overset{VI}{Fe_2}\,\overset{I}{R_6} = 2\,(\overset{II}{Cu}\,\overset{I}{R_2}) + 2\,(\overset{II}{Fe}\,R_2)$$

reducirt werden, so lange die Bedingungen für die Bildung einer unlöslichen Cupro-Verbindung nicht da sind. Welche diese Bedingungen sind, ist nicht mit ein paar Worten zu bezeichnen; ohne Zweifel sind sie von der Concentration der Flüssigkeit, von der An- oder Abwesenheit von freier Säure etc. abhängig.

Das Unhaltbare der oben aufgeworfenen Hypothese wird noch durch Folgendes dargethan.

1. Dass eine grössere oder kleinère Menge Kupfervitriol (wenn nur kein Niederschlag von Cuprorhodanid entsteht) gleichen d. i. keinen Einfluss auf die Menge des zu verbrauchenden Hyposulfits ausübt.

2. Dass die Bestimmung des Eisens in kupferfreien Lösungen nach Mohr (Erwärmen mit KJ und Bestimmung des abgeschiedenen Jods durch Hyposulfit) mir Resultate gab, welche sehr nahe übereinstimmten mit denen, welche meine Methode gab beim Titriren derselben Eisenlösung, unter Anwendung verschiedener Mengen Kupfersalz. Es ist klar, dass diess unmöglich wäre, falls das zugefügte Kupfersalz störend einwirkte.

Mohr schliesst seine Kritik mit den folgenden Worten:

«Es liegt übrigens kein Bedürfniss zu dieser Abänderung vor, da schon viel schärfere Methoden existiren. Die Beurtheilung des Endes der Operation ist bei **Oudemans** viel unsicherer als bei jeder der anderen Methoden. Der Entdecker empfiehlt allerdings wenig Kupferlösung anzuwenden, allein er weiss ja auch nicht, wieviel Eisenoxyd er vor sich hat, und bringt also ein willkürliches Element in die Arbeit.»

Nach dem oben Gesagten wird es unnöthig sein, die Unrichtigkeit der im letzten Satze ausgesprochenen Behauptung zu beweisen.

Es bleibt mir also noch übrig, den in den beiden ersteren Sätzen geäusserten Vorwurf zu beantworten.

Ich gestehe gern, dass es sehr genaue Methoden zur Bestimmung von Eisen in den sogenannten Ferridsalzen gibt; die meisten aber sind zeitraubend. Das Reduciren der Ferridsalze durch Zink (um später mit Chamaeleon titriren zu können) nimmt viel Zeit in Anspruch; zur Bestimmung des Eisens nach Mohr bedarf man wenigstens einer halben Stunde, und man ist nie sicher, dass die Reduction nach dieser Zeit ganz vollendet ist; die Bestimmung mittelst Kalium-Dichromats (nach vorheriger langwieriger Reduction) ist unangenehm, weil die Flüssigkeit gefärbt bleibt und man das Ende der Reaction nur durch Tüpfeln erfahren kann; die Reduction der Ferridsalze durch Zinndichlorid nimmt wieder viel Zeit in Anspruch, weil das Reactiv allmählich der kochenden Flüssigkeit zugefügt und bei jeder neuen Arbeit dessen Titre bestimmt werden muss.

Bei diesen Einwänden ist noch nicht einmal in Betracht gezogen, dass man bei der Marguerite'schen Methode von der Reinheit des zur Reduction angewendeten Zinks abhängig ist, und oft die reducirte Lösung von einem Rückstand, aus Kohle oder Metall (Blei aus dem Zink etc.) bestehend, zu filtriren hat, wodurch Veranlassung zur Rückbildung von Ferridsalz gegeben wird, — dass man bei der Mohr'schen Methode von der Reinheit des angewendeten Kaliumjodids abhängig ist; — dass das Atomgewicht des Chroms und deshalb auch das Molecular-Gewicht des Kaliumdichromats unsicher ist etc.

Jeder, der die den genannten Methoden anhaftenden Beschwerden erwägt, wird es erklärlich finden, dass ich versuchte, eine neue und bequemere Methode ausfindig zu machen, mittelst welcher in kurzer Zeit viele Eisenbestimmungen in Ferridsalzen ausgeführt werden könnten. Ich glaubte sie auf die Reaction von Natrium-Hyposulfit gegen Ferridsalze gründen zu können, bemerkte aber bald, dass das Hyposulfit schon früher von Scherer, Landolt und Kremer zu demselben Zwecke angewendet worden war.

Beim Studiren der Erscheinungen, welche bei der Wirkung von Natrium-Hyposulfit auf Ferridsalze bobachtet werden, entdeckte ich zufällig, dass die Reduction dieser letzteren durch die Gegenwart von Kupfersalzen sehr beschleunigt wurde, und so gelangte ich endlich zu der früher von mir in der «Zeitschrift f. analyt. Chemie» mitgetheilten Me-

thode, welche mir immer sehr befriedigende Resultate geliefert hat, und auch Anderen annehmlich vorgekommen ist. (Siehe die oben citirte Abhandlung von C. Balling.)

Das Ende der Reaction ist wirklich nicht so schwer zu beobachten, als Mohr glauben lassen will; es kommt hierbei nur auf ein wenig Uebung an. Das allmähliche Verblassen der Flüssigkeit gibt andererseits einen Vortheil, der bei keiner der anderen Methoden, wenigstens nicht dermaassen gefunden wird.

Ich habe jedoch versucht, dem in dieser Hinsicht von Mohr gemachten Einwande Genüge zu leisten und bei dem von mir empfohlenen Verfahren eine kleine Verbesserung anzubringen, welche erlaubt, bei gleicher Schnelligkeit im Arbeiten eine etwas grössere Genauigkeit zu erreichen. Sie besteht darin, dass ich ebenso verfahre, wie oben angegeben, nur mit dem Unterschied, dass ich — ohne ängstlich den Zeitpunkt abzuwarten, in welchem die Flüssigkeit gerade genug Hyposulfit bekommen hat, um entfärbt zu werden — in einem Male soviel von dem Reactiv zufüge, dass über das Verschwinden der gelben Farbe kein Zweifel sein kann*). Auf diese Weise fügt man gewöhnlich ein wenig zuviel Hyposulfit zu; dieses zu viel wird (nachdem die Flüssigkeit mit Kleisterwasser versetzt ist) durch $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung gemessen. Bei einiger Uebung ist es leicht, das Ende der Reaction nur sehr wenig zu überschreiten, so dass man nur wenig Jodlösung zum Zurücktitriren bedarf und also ein Fehler im Titre dieser letzteren nur einen sehr geringen Einfluss auf das Endresultat ausüben kann.

Man sieht, dass durch diese Verbesserung meine Methode in der Hauptsache mit der von Landolt und Kremer vorgeschlagenen zusammenfällt; die Zufügung des Kupfersalzes macht aber die Reaction viel glatter verlaufen, und dadurch führt das verbesserte Verfahren viel schneller als das Landolt-Kremer'sche zum Zweck und gibt sogar bei sehr verdünnten und stark sauren Flüssigkeiten noch gute Resultate.

Um die vorgeschlagene Modification rechtfertigen zu können, musste ich mich vorher überzeugen, dass das Kupfersalz und das Kaliumrhodanid beim Zurücktitriren keinen störenden Einfluss ausübten; und diess desto mehr, weil ein Ueberschuss von Hyposulfit wirklich einen Theil des Cupridsalzes in Cuprosalz verwandelt.

Zu diesem Zweck nahm ich folgendes Experiment vor. Gleiche Volu-

*) Die hierzu nöthige Menge Hyposulfit kann jedenfalls durch eine vorläufige Analyse nach der alten Methode leicht approximativ bestimmt werden.

mina $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfit wurden mit verschiedenen Mengen Kupfervitriol versetzt; jeder Mischung wurde jetzt Salzsäure und Kleisterwasser zugefügt und weiter wurde $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung eingetröpfelt, bis die blaue Farbe eingetreten war.

Es stellte sich jetzt heraus, dass, wenn nur die Bildung des Niederschlags von Cuprorhodanid oder Cupro-Jodid vermieden werden konnte, die Lösungen von Hyposulfit und Jod vollkommen mit einander im Einklang waren, gleichviel ob die Menge Kupfersalz kleiner oder grösser war. Ich habe sogar 10 CC. Hyposulfit mit 8 CC. Kupfervitriol-Lösung (80 Milligrm. krystallisirten Sulfats enthaltend), 6 CC. concentrirte Salzsäure und 400 CC. Wasser mischen und mit Jodlösung titriren können, ohne dass sogleich die Bildung eines Niederschlags beobachtet wurde; in diesem Falle wurden gerade 10 CC. Jodlösung erfordert, um die blaue Farbe herzustellen.

Hieraus erhellt, dass beim Ende der Operation das unter dem Einflusse des Hyposulfits gebildete Cuprosalz wieder durch Jod in Cupridsalz übergeführt ist und dass die Färbung des Kleisters nicht stattfindet, bevor alles Kupfersalz wieder in den ursprünglichen Zustand von Cupridsalz verwandelt ist. Diess ist auch vollkommen im Einklang mit der Thatsache, dass eine Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure Jodamylon entfärbt, so lange kein Niederschlag entsteht (dessen Bildung durch Zufügung von viel Salzsäure verhindert werden kann).

Vom Kaliumrhodanid konnte ich ebensowenig einen störenden Einfluss auf die Reaction erfahren.

Ich lasse jetzt die Ergebnisse einiger nach dem modificirten Verfahren ausgeführten Analysen folgen.

Die Jodlösung war bereitet durch Lösen von 12,6533 Grm. Jod in Jodkalium-Solution und Verdünnen bis auf 1 Liter*).

Der Titre der Hyposulfit-Lösung wurde mittelst dieser Jodlösung bestimmt.

Die Lösungen von Kaliumrhodanid und Kupfervitriol enthielten 1 % krystallisirtes Salz.

*) Ich kann die Bemerkung nicht zurückhalten, dass Mohr in der letzten Aufl. seines Lehrbuchs für das Atomgewicht des Jods noch immer die Zahl 127 nimmt, anstatt der wahrscheinlich genaueren Zahl 126,533 von Stas. Es ist klar, dass man beim Titriren mit auf Jodlösung rectificirtem Hyposulfit Fehler von 0,4% machen muss, wenn man die Zahl 127 zu Grunde legt und doch die Zahl 126,533 das Wahre ist. (Die von Stas gefundene Zahl 126,533 bezieht sich auf H = 1 und O = 15,96. Auf O = 16 ist das Aeq. des Jods nach Stas = 126,85. R. F.)

1. Versuchsreihe.

8,517 Grm. Klaviersaiten (99,7 % Fe) wurden unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst und auf 1 Liter gebracht. Die Hyposulfit-Lösung zeigte pro CC. 10,985 Milligrm. Eisen an.

Abgemessenes Volumen der Eisenlösung.	Zugefügt Hyposulfit.	Zugefügt Jod.	Fe gefunden.	Fe berechnet.
1) 25 CC.	20,0 CC.	0,7 CC.	0,2120 Grm.	0,2127 Grm.
2) 25 „	20,2 „	0,9 „	0,2120 „	0,2127 „
3) 50 „	39,0 „	0,35 „	0,4246 „	0,4254 „
4) 35 „	28,0 „	0,9 „	0,2977 „	0,2978 „
5) 20 „	16,7 „	1,2 „	0,1702 „	0,1702 „
6) 20 „	15,9 „	0,45 „	0,1697 „	0,1702 „

Eine Probe, nach der Mohr'schen Methode behandelt, erforderte für 25 CC. Eisenlösung 19,4 CC. Hyposulfit = 0,2131 Grm. Fe.

2. Versuchsreihe.

13,719 Grm. Eisen-Ammoniak-Alaun in grossen homogenen Krystallen auf 200 CC. vertheilt. Lösung des Hyposulfits = $^1/_{10}$ Normal.

Abgemessenes Volum der Eisenlösung.	Zugefügt Kupfersalz.	Zugefügt Salzsäure.	Zugefügt Kaliumrhodanid.	Zugefügt Hyposulfit.	Zugefügt Jod.	Fe gefunden.	Fe berechnet.
	CC.	CC.	CC.	CC.	CC.	Grm.	Grm.
1) 25 CC.	3	1	1	37,6	0,9	0,2022	0,1993
2) 25 „	3	3	$^1/_2$	36,1	0,45	0,1996	0,1993
3) 25 „	3	5	$^1/_2$	37,1	1,5	0,1994	0,1993
4) 25 „	6	1	$^1/_2$	35,8	0,3	0,1988	0,1993
5) 25 „	12	1	$^1/_2$	36,2	0,6	0,1994	0,1993
6) 25 „	6	1	$^1/_2$	36,2	0,6	0,1994	0,1993
7) 1 „ 250 CC. Wasser	4	1	$^1/_2$	2,0	0,6	0,0078	0,0079
8) 1 „ 500 CC. Wasser	6	1	$^1/_2$	3,0	1,4	0,0099	0,0079

Zu Probe Nr. 6 waren $^1/_2$ Grm. Nickelsulfat und $^1/_2$ Grm. Kobaltsulfat gefügt.

3. Versuchsreihe.

0,9548 Grm. Klaviersaiten (99,7 Fe) in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst und auf 200 CC. gebracht.

Abgemessenes Volum der Eisenlösung.	Zugefügt Kupfersalz.	Zugefügt Salzsäure.	Zugefügt Kaliumrhodanid.	Zugefügt Hyposulfit.	Zugefügt Jod.	Fe gefunden.	Fe berechnet.
	CC.	CC.	CC.	CC.	CC.	Grm.	Grm.
1) 25 CC.	3	1	1/2	22,0	0,6	0,1198	0,1190
2) 50 „	3	1	1/2	42,6	0,45	0,2360	0,2380
3) 50 „	3	1	1/2	43,4	0,8	0,2386	0,2380
4) 45 „	3	1	1/2	39,0	0,8	0,2139	0,2142

4. Versuchsreihe.

Experimente mit besonders abgewogener Menge Eisen-Ammoniak-Alaun. (Dasselbe Präparat, was bei der zweiten Versuchsreihe benutzt wurde.)

Jeder Probe wurden 3 CC. Kupfersalzlösung, 1 CC. Salzsäure und 1/2 CC. Kaliumrhodanid-Lösung zugefügt.

Abgewogener Eisen-Ammoniak-Alaun.	Zugefügt 1/10 Normal-Hyposulfit.	Zugefügt 1/10 Normal-Jodlösung.	Fe gefunden.	Fe berechnet.
1) 1,4419 Grm.	30,1 CC.	0,2 CC.	0,1674 Grm.	0,1675 Grm.
2) 2,1748 „	45,7 „	0,4 „	0,2537 „	0,2527 „
3) 3,0812 „	64,4 „	0,6 „	0,3573 „	0,3580 „
4) 2,3524 „	49,1 „	0,5 „	0,2721 „	0,2734 „
5) 2,0420 „	43,0 „	0,8 „	0,2363 „	0,2373 „
6) 1,0960 „	35,4 „	0,2 „	0,1971 „	0,1971 „
7) 2,8841 „	61,0 „	0,9 „	0,3366 „	0,3351 „

Ueber die Nachweisung der rothen Blutkügelchen in den Blutflecken.

Von

Fausto Sestini.*)

Die Unterscheidung der Qualität des Blutes ist in Lösung sehr schwer, und nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse durchaus nicht sicher. Wenn wir die Merkmale des verschiedenen Geruchs bei Seite lassen, welcher sich im Blute durch die Einwirkung von Schwefelsäure entwickelt (Barruel), oder die der Gerinnung oder Nichtgerinnung durch andere specielle Behandlungsweisen, von denen die eine dem Blute der Eier legenden Thiere, die andere dem Blute der Säugethiere eigen sein soll (Taddei), welche aber, wenn sie nicht eintreffen, immerhin nicht mit Beruhigung ein entscheidendes Urtheil gestatten und gewöhnlich schon wegen der Geringfügigkeit der Blutflecken sich nicht als Erkennungsmittel empfehlen, — so bleibt als bestes Criterium, welches zu irgend einem Resultate führen kann, ein rein physikalisches: die genaue und sorgfältige mikroskopische Betrachtung.

Das Blut der sogenannten warmblütigen Thiere verdankt seine Farbe einer überaus grossen Menge von Kügelchen, die aus einer sehr dünnen häutigen Hülle bestehen, welche letztere einige eiweissartige Körper umschliesst. Dieselben erscheinen in den Blutkügelchen der Eier legenden Thiere im Allgemeinen verdichtet und besonders gegen den Mittelpunkt, wo sie das bilden, was die Anatomen den Kern der Blutkügelchen nennen. Die Dimensionen dieser Kügelchen ändern sich mit ihrer Gestalt; sie sind scheibenförmig und im Umriss — von kleinen Abweichungen abgesehen — kreisrund bei den Säugethieren und ganz besonders bei dem Menschen, und was die Grösse betrifft, von $^1/_{130}$ bis $^1/_{125}$ Millimeter Durchmesser, wogegen sie immer eine elliptische Gestalt haben in dem Blute der Vögel, der Reptilien und der Fische.

---

*) Nach dem italienischen Manuscripte übersetzt von der Redaction.

Das Wasser und viele Reagentien verändern jedoch die Beschaffenheit dieser ausserordentlich kleinen organisirten Körper, wie andererseits auch das Austrocknen, wenn es nicht sehr schnell geschieht, sie ändert und entstellt, weshalb es sehr mühsam ist, in einem Klümpchen geronnenen Blutes oder einem Blutflecken vollständige oder wenigstens mit Sicherheit erkennbare Blutkügelchen zu finden.

In Anbetracht der negativen Resultate, welche man bei der Untersuchung von notorischen Blutflecken öfters erhält, schlägt Virchow vor, die weissen Blutkügelchen aufzusuchen, welche an der Seite der rothen sich immer im Blute finden, und von diesen sich, wie schon Robin erwähnt, nicht allein durch ihre Farblosigkeit, sondern auch durch ihre deutlicher ausgebildete Kugelgestalt mit einem grösseren Durchmesser (0,0113 Mm.) unterscheiden, wie sie denn auch einen oder mehrere rundliche, eiförmige oder nierenförmige Kerne besitzen. Aber wer möchte sich auf die Resultate einer solchen Untersuchung verlassen, wenn man bedenkt, dass in dem Blute auf je 400 rothe Blutkügelchen ein einziges weisses kommt, dass ferner die Zellen von Schleim oder Eiter, welche sich in dem Urin, in dem Speichel etc. finden oder finden können, den farblosen Blutkügelchen sehr ähnlich sind und dass es ohne Zweifel schwierig ist, die einen von den andern zu unterscheiden.

Die Abhandlungen über gerichtliche Mikroskopie empfehlen, behufs der Aufsuchung der Blutkügelchen in den Blutflecken, das Gewebe oder den befleckten Körper mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natron zu erweichen und nach 3—4 oder mehr Stunden, je nachdem der Flecken mehr oder weniger frisch ist, mit einer passenden Messerklinge abzuschaben und das Losgelöste auf dem Objektträger zu sammeln, wo sich dann die Blutkügelchen zwischen den losgelösten Fasern des Gewebes und den andern fremden Materien erkennen lassen sollen.

Diese Methode erfordert offenbar, wenn sie ausführbar sein soll, dass man über ein Gewebe zu verfügen habe, auf welchem das Blut in einer gewissen Menge vorhanden ist, und in der That gelang es auch mir manchmal, die Blutkügelchen, welche auf einem gewebten Stoffe, der vorsätzlich mit Blut bespritzt war und etwa 12 Tage gelegen hatte, enthalten waren, in ihrer charakteristischen Form und Grösse wiederzufinden, aber immerhin waren es nur wenige im Vergleich zu der ursprünglich vorhandenen Menge.

Bei verschiedenen gerichtlich-chemischen Untersuchungen von verdächtigen Flecken, welche, um Nichts zu übersehen, unter Beobachtung der grösstmöglichen Umsicht vorgenommen wurden, gelang es mir, anhängend an eine oder die andere Faser, kleine Krusten, die mehr oder weniger gefärbt und von unbestimmt körniger Beschaffenheit waren, wahrzunehmen. Konnte ich auch darin bei wiederholten Versuchen Körner finden, welche durch Farbe, Grösse und Durchsichtigkeit an die der Blutkügelchen erinnerten, so liess sich doch nicht zweifellos erkennen, ob die jetzt nicht mehr regelmässige Figur ursprünglich elliptisch oder rund gewesen, und mehrmals hatte ich Gelegenheit, mich von der Unmöglichkeit zu überzeugen, die Probleme der Unterscheidung des Blutes zu lösen, welche der Gerichtshof mir vorgelegt hatte.

Wenn auch die mikrographischen Charaktere der verdächtigen Flecken und die Gegenwart von Kügelchen in ihnen, die an die rundlichen Blutkügelchen des Blutes der Säugethiere erinnern, eine ziemlich sichere Entscheidung gestatten mögen, so konnte ich mich doch dann niemals völlig beruhigen, wenn durch sie allein die specielle Natur der Materien entschieden werden sollte, weil die blosse Entdeckung von rundlichen, durchsichtigen, gelblichen Körperchen — ausgenommen, wenn sie in grosser Zahl, ganz und vollständig und in der normalen Grösse vorhanden sind — nach dem oben Gesagten mir zur Begründung eines sicheren Urtheils nicht genügend erscheint, indem zu viele Stoffe und organisirte Körper existiren, welche ähnliche Charaktere darbieten und deshalb leicht einen Irrthum verursachen können.

Meine Sorge erscheint nicht überflüssig bei einem so schwierigen und ernsten Beweismittel, weshalb jeder praktische Beobachter sie leicht theilen und mir Gerechtigkeit widerfahren lassen wird gegenüber den gewagten Behauptungen derer, welche ihr Urtheil nur auf direct mit Blut angestellte Versuche stützen, oder welche das als allgemein gültig mittheilen, was zwar manchmal aber keineswegs immer beobachtet werden kann.

Apparat zur Fettbestimmung.

Von
Dr. P. Wagner,
Assistent am agriculturchemischen Laboratorium in Göttingen.

Die Methode der Fettbestimmung in Samenkörnern, Futterstoffen u. dergl., wie sie für agricultur-chemische Zwecke häufig vorkommt, ist bekannt. Die Methode hat einige Mängel, wenn sie in der Weise geschieht, dass man die gepulverte Substanz in einem Kochfläschchen durch Schütteln und Maceriren mit Aether wiederholt extrahirt, die filtrirten Auszüge vereinigt und den Aether abdestillirt. Um das Fett der Substanz vollständig auszuziehen, sind verhältnissmässig grosse Mengen von Aether nöthig; die mehrfachen Filtrationen sind unbequem und ein durch Verdunstung herbeigeführter Verlust an Aether ist dabei unvermeidlich und nicht unbeträchtlich.

Fig. 8.

Auf den Vorschlag des Herrn Professor Wicke versuchte ich einen Extractionsapparat zu construiren, welcher sich auf die sogenannte Deplacirungsmethode gründet. Nebenstehende Figur zeigt einen solchen Apparat, der bereits seit längerer Zeit im hiesigen agricultur-chemischen Laboratorium in Gebrauch genommen ist, und da derselbe sich als zweckmässig erwiesen hat, mag seine Beschreibung von Interesse sein.

Die einfache Construction dieses Apparates ist schon aus der Zeichnung ersichtlich und bedarf wohl kaum einer Erläuterung. a b ist das Extractionsgefäss: ein 2,5 Centimeter weites, nach unten bis auf 8 Millimeter Durchmesser sich verengendes, bei c ringförmig gebogenes und bei b in eine Spitze mit enger Oeffnung auslaufendes Glasrohr, das oben verschlossen werden kann und unten mittelst eines durchbohrten Korkes in ein Kochfläschchen luftdicht einpasst. Die Länge des oberen weiten Theils der Röhre beträgt 18 Centimeter; die des unteren engeren Theils 13—15 Centimeter.

Bevor man die zu extrahirende Substanz in die vorher vollständig ausgetrocknete Röhre hineinschüttet, wird bei c ein Baumwollenpfropf ziemlich fest eingestampft und darauf die getrocknete und fein gepulverte, am besten mit Sand zerriebene Substanz etwa bis d geschichtet. Nach-

dem der Apparat dann in das tarirte Kochfläschchen fest eingesetzt ist, wird bis e mit Aether aufgefüllt und bei a mit einem Korkstöpsel verschlossen. Nach etwa 24 Stunden lässt man von Zeit zu Zeit kleine Portionen des mit Fett gesättigten Aethers bei b ablaufen, indem man zuerst den Stöpsel des Kochfläschchens bei f lüftet, darauf den Stöpsel bei a öffnet, dann bei f und zuletzt auch bei a wieder schliesst. Reiner Aether wird, nachdem der fetthaltige gänzlich abgelaufen ist, so oft nachgegossen, bis ein bei b ausfliessender Tropfen, nach dem Verdampfen auf einem erwärmten Uhrglase, keine Fettspur mehr hinterlässt. Der so erhaltene ätherische Auszug ist klar, kann also ohne weitere Filtration aus demselben Kochfläschchen, in welchem er sich befindet, abdestillirt und durch schliessliches Erwärmen im Luftbade und öfteres Aussaugen der in dem Kochfläschchen befindlichen Luft getrocknet werden.

Der Apparat gewährt bei bequemer Behandlung und sehr geringem Aetherverbrauch übereinstimmende und richtige Resultate.

Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten.

Briefliche Mittheilung von

Paul Graeser.

Ihrem Wunsche und unserer Verabredung gemäss theile ich Ihnen anbei die von mir befolgte Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure, beziehungsweise des phosphorsauren Kalkes in den Lahnphosphoriten mit.*)

Man wendet dabei folgende Lösungen an:

I. Phosphorsaures Natron. 35,8 Grm. reines, frisch umkrystallisirtes phosphorsaures Natron werden zerquetscht zwischen Fliesspapier rasch getrocknet, ebenso rasch abgewogen und in 1 Liter Wasser gelöst.

II. Uranlösung. 100 Grm. salpetersaures Uranoxyd werden in Wasser gelöst, das Uran mit Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag mit Essigsäure gelöst und die Lösung etwa auf 3000 CC. gebracht.

Die Uranlösung wird so gestellt, dass 1 CC. einem Proc. phosphorsaurem Kalk entspricht, wenn 1 Grm. Phosphorit in Arbeit genommen wird, also:

---

*) Obgleich die oben mitgetheilte Methode nur in einzelnen Modificationen Neues enthält, so schien es mir doch wichtig, die Prüfungsmethode zu allgemeiner Kenntniss zu bringen, welche in den Phosphoritwerken an der Lahn gegenwärtig ziemlich allgemein in Uebung ist. R. F.

15,50 CC. = 15,50 Proc. $3\,CaO,PO_5$,
100 CC. = 1 Grm. $3\,CaO,PO_5$,
15,50 CC. = 1000 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons,
1 CC. = 1 Proc. $3\,CaO,PO_5$.

III. Citronensäure. Eine gesättigte Lösung von krystallisirter Citronensäure in Wasser.

IV. Essigsaures Natron. 50 Grm. essigsaures Natron werden in 480 CC. Wasser gelöst und mit Essigsäure auf 500 CC. gebracht.

V. Schwefelsäure. Man verdünne 50 Grm. englische Schwefelsäure bis zu 1000 CC., so dass eine 5 procentige Säure entsteht.

Hat man die genannten Lösungen hergestellt und will man nun in einem Phosphorit den Gehalt an phosphorsaurem Kalk bestimmen, so verfahre man auf folgende Weise:

5 Grm. des sehr fein gepulverten Phosphorits werden in einer bedeckten Platinschale so lange geglüht, bis die Masse zusammengebacken ist. Nach dem Erkalten bringt man dieselbe in eine Porzellanreibschale und rührt die Masse mit etwa 10 CC. der 5 procentigen Schwefelsäure an, bis ein steifer Brei entstanden ist, gibt nach und nach mehr Säure und Wasser hinzu und spült den Inhalt der Schale mit 50—80 CC. Wasser in einen 250 CC. fassenden Kolben. Unter öfterem Umschütteln und Abspritzen der an der Glaswandung haften gebliebenen Theilchen lässt man 4 Stunden lang stehen. (Auf 5 Grm. Phosphorit sind 100 bis 110 CC. 5 proc. Schwefelsäure hinreichend.) Nachdem man nun bis zur Marke aufgefüllt hat, filtrirt man die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter, schüttelt das Filtrat tüchtig um, nimmt mit der Pipette 50 CC., entsprechend 1 Grm. Phosphorit, heraus und verfährt in folgender Weise. Man versetzt die 50 CC. mit 4—5 Tropfen Citronensäure, übersättigt mit Ammoniak, löst den entstandenen Niederschlag in Essigsäure, gibt 10 CC. essigsaures Natron hinzu und lässt alsdann Uranlösung zulaufen. Als Indicator wendet man gepulvertes Ferrocyankalium an. Man bringt etwas davon auf einen weissen Porzellanteller und lässt den Tropfen von oben langsam darüber laufen, bis die rothbraune Reaction eingetreten ist. Man nehme jedoch den Moment zur Beendigung des Titrirens an, wo der Tropfen momentan die Reaction hervorbringt.

Zur Controle der Richtigkeit der Analysen habe ich in einem sehr eisenhaltigen Phosphorit folgende Phosphorsäure-Bestimmungen gemacht.

I.	Mit molybdänsaurem Ammon	62,24	Proc. 3 CaO,PO_5.
II.	« « «	62,11	« «
III.	Nach dem oben beschriebenen Verfahren	62,00	« «
IV.	« « « « « .	62,10	« «
V.	Nach Prof. Birnbaum's Methode *) .	61,75	« «
VI.	« « « « . .	62,00	« «

Ich kann die Methode nur empfehlen, da sie wegen des geringen Zeitaufwandes rasch und ziemlich genau zum Ziele führt. Man kann 8—10 Analysen im Tage machen, was für den Chemiker, der täglich an 6 Analysen zu machen hat, von ungeheurem Werth ist.

Zur Analyse der Chromgrüne.

Briefliche Mittheilung von

E. Bohlig.

Chromoxyd, selbst scharf geglühtes, setzt sich im fein gepulverten Zustande mit übermangansaurem Kali sehr leicht um nach dem Schema: $Cr_2O_3 + KO,Mn_2O_7 = KO,2CrO_3 + 2MnO_2$. Die auf S. 71 des 9. Jahrgangs dieser Zeitschrift empfohlene Methode zur Aufschliessung von Chromoxyd (Anwendung von chlorsaurem Kali und Salpetersäure) dürfte deshalb mit gutem Erfolge durch eine auf der Verwendung von übermangansaurem Kali beruhende ersetzt werden.

Bei Bestimmung der Chromgrüne des Handels, z. B. Guignet's Grün, ist die Umsetzung nach kurzem Kochen beendet und man hat, soferne andere der Farbe beigemengte Stoffe vorher mit Salzsäure oder Aetzkali entfernt worden sind, zuletzt das doppelt-chromsaure Kali ohne alle Beimengung, was die Analyse sehr erleichtert.

Auf Grund derselben Reaction lässt sich Chromoxyd auch auf einfache Weise maassanalytisch bestimmen. Man erhitzt zu dem Ende das ausgefällte oder — bei geglühten Substanzen — in feinster Pulverform zu verwendende Chromoxyd in einer Porzellanschale mit der nöthigen Menge Wasser zum Sieden und fügt aus der Bürette Normal-Chamäleonlösung zu, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit eben einen bleibenden rothen Farbenschein zeigt.

Da indess das gebildete saure chromsaure Kali wegen seiner roth-

*) Diese Zeitschr. 9, 203.

gelben Farbe das deutliche Erkennen der Endreaction hindert, so decantirt man, nachdem etwa fünf Sechstel oder mehr der erforderlichen Chamäleonlösung zersetzt sind, die sich schnell klärende Flüssigkeit vorsichtig zum grössten Theil, setzt viel heisses Wasser zu und giesst nach dem Absitzen nochmals ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird zum Sieden erhitzt und austitrirt. In der nur schwach gelblichen Flüssigkeit lässt sich nunmehr ein durch überschüssiges Chamäleon bewirkter bleibender Ton nach Roth ziemlich leicht mit Schärfe erkennen.

Eisenach, im Juli 1870.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Zur Bestimmung von Traubenzucker neben Dextrin mittelst alkalischer Kupferlösung.

Von

G. Rumpf und **Ch. Heinzerling.**

Schon seit langer Zeit hat man sich daran gewöhnt Traubenzucker neben Dextrin durch directes Titriren des ersteren mittelst Fehling'scher Lösung zu bestimmen, ohne dass jemals durch umfassende Versuche festgestellt worden wäre, welchen Einfluss die Gegenwart des Dextrins auf die Titrirung ausübt. Es hat daher auch nicht an widersprechenden Ansichten über die Zulässigkeit dieses Verfahrens gefehlt, denn wenn auch auf der einen Seite Niemand darüber im Zweifel war, dass reines Dextrin ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung sei, so war es andererseits um so weniger festgestellt, ob nicht durch längeres Kochen, oder unter dem Einfluss der Alkali- und Kupfersalze das Dextrin theilweise in Zucker oder sonst eine die Lösung reducirende Substanz übergeführt werde.*)

Bei der Häufigkeit, mit welcher derartige Fragen an den Analytiker

---

*) Vergl. hierüber auch Stohmann, Handb. d. techn. Chem., Dextrin, sowie diese Zeitschr. **2**. 234, **8**. 209 und **9**. 116.

gestellt werden, glaubten wir es nicht ohne Interesse den Gegenstand einer genauen vergleichenden Prüfung zu unterziehen.

Als Versuchsmaterial dienten:

1) Eine alkalische Kupferlösung, welche genau nach den in Fresenius quantitativer Analyse gegebenen Vorschriften bereitet war, —
2) Eine Lösung möglichst reinen käuflichen Dextrins, welche etwa 5 Grm. Dextrin in 500 CC. enthielt, —
3) Eine Zuckerlösung, hergestellt durch Behandeln von 2,754 Grm. reinem Rohrzucker mit ganz ausserordentlich verdünnter Schwefelsäure bei 120° C. während mehrerer Stunden.

Beziehung der Kupferlösung zu der Zucker- und Dextrinlösung.

a. 10 CC. Kupferlösung wurden reducirt von 8,3 CC. Zuckerl.
b. 10 CC. « « « « 8,35 « «

Im Mittel 10 CC Kupferl. = 8,325 CC. Zuckerl.

Da ein Versuch, das Dextrin mittelst starken Alkohols ganz rein zu erhalten, grosse Schwierigkeiten darbot, begnügten wir uns damit die Menge reducirender Substanzen in demselben zu bestimmen.

a. 3 CC. Kupferlösung wurden reducirt von 35,0 CC. Dextrinl.
b. 3 CC. « « « « 33,6 « «

Im Mittel 3 CC. Kupferl. . 34,3 CC. Dextrinl.

Da die Dextrinlösung unter dem Einfluss der Natronlauge beim Kochen alsbald eine gelbe Farbe annimmt, so mussten wir darauf verzichten noch genauer übereinstimmende Resultate zu erzielen, wir konnten diess um so leichter als die Differenz nur einer sehr kleinen Menge Zucker entspricht.

1. Einfluss des Wassers und der Wärme.

100 CC. der Dextrinlösung wurden bis auf fast das halbe Volumen eingekocht, nach dem Erkalten wieder auf 100 CC. ergänzt und damit 3 CC. Kupferlösung titrirt, man brauchte 33,6 CC., also ganz dieselbe Zahl wie in einem der vorhergehenden Versuche. Es geht daraus hervor, dass durch siedendes Wasser kein Einfluss auf das Dextrin ausgeübt wird.

2. Einfluss des freien Alkalis.

60 CC. der Dextrinlösung wurden mit 40 CC. Natronlauge von 1,05 sp. G. 15 Minuten gekocht. Nachdem das Volumen von 100 CC. wieder hergestellt war, wurden:

a. 2,15 CC. Fehling'scher Lösung titrirt, man gebrauchte 38,5 CC. der verdünnten Dextrinlösung, entsprechend 23,1 CC. der ursprünglichen Lösung. Von der nicht gekochten Dextrinlösung würden 24,5 erforderlich gewesen sein.

b. 1,02 CC. Fehling'scher Lösung gebrauchten 19 CC. der verdünnten Lösung, entsprechend 11,4 CC. ursprünglicher Lösung; wenn das Dextrin sich nicht verändert hatte, so musste man 11,72 CC. brauchen.

Diese zwei Versuche beweisen, dass Natronlauge auch bei längerem Erhitzen eine Aenderung des Dextrins bezüglich seines Verhaltens zu Kupferlösung nicht bewirkt, da der Unterschied von 1 CC., welchen der erste Versuch zeigt, bei der Schwierigkeit, die durch das Kochen mit Natronlauge gelb gefärbte Lösung zu titriren und bei der äusserst kleinen Zuckermenge, welche er darstellt, nicht in Betracht kommen kann.

3. Einfluss des Kupfervitriols.

Der Natur der Sache nach konnte dieser Versuch nicht in derselben quantitativen Weise ausgeführt werden, wir beschränkten uns daher auf eine qualitative Prüfung, welche nicht minder entscheidende Resultate geben musste.

Gerhardt gibt in seinem Lehrbuche an, dass eine Mischung von Dextrinlösung mit mässig verdünnter Kalilauge Kupfervitriol, der allmählich und in sehr verdünnter Lösung zugefügt wird, zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst, welche in der Kälte klar bleibt, beim Erhitzen über 85^0 C. aber Kupferoxydul abscheidet. Wir haben den Versuch sowohl mit Kali- als mit Natronlauge wiederholt und in beiden Fällen Gerhardt's Angaben bestätigt gefunden. Da aber die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls nur gering war und also auch von der kleinen Zuckermenge herrühren konnte, welche unser Dextrin enthielt, so wurde der Niederschlag nach 10 Minuten langem Kochen abfiltrirt und das klare Filtrat, welches noch viel Dextrin enthielt, abermals gekocht, wodurch jedoch auch nach längerer Zeit kein Niederschlag mehr entstand, und überhaupt keine Aenderung der Flüssigkeit wahrzunehmen war. Es geht daraus hervor, dass die anfangs eintretende Reduction wohl immer nur eine Folge kleinerer Zuckermengen ist, welche das Dextrin enthält und dass dieses selbst auf Kupferlösung nicht einwirkt. (Vergl. auch Limpricht, Lehrb. d. org. Chemie und Kekulé, Lehrb. der org. Chemie.)

4. Einfluss der weinsteinsauren Alkalien.

60 CC. der Dextrinlösung wurden mit 40 CC. einer Auflösung von 17 Grm. Seignettesalz in 100 CC. Wasser 15 Min. gekocht, wobei die Lösung ebenso wie bei dem ersten Versuch mit Natronlauge sich gelb färbte. Nachdem das ursprüngliche Volum von 100 CC. wieder hergestellt war, wurden 2,5 CC. Fehling'scher Lösung titrirt. Man gebrauchte 28,58 CC., entsprechend 16,9 CC. ursprünglicher Dextrinlösung. Wäre das Dextrin unverändert geblieben, so würden 28,3 CC. der ursprünglichen Dextrinlösung erforderlich gewesen sein. Es hatte also die Dextrinlösung ihre reducirende Kraft fast verdoppelt, das heisst es waren etwa 6 Milligramme Zucker oder eine äquivalente Menge eines anderen ebenfalls reducirenden Körpers gebildet worden.

Wenn dieser Schluss richtig ist, so muss auch Fehling'sche Lösung, welche ebenfalls weinsteinsaures Natron-Kali enthält, von Einfluss auf Dextrinlösung sein. Wir haben uns davon durch den nachfolgenden Versuch überzeugt.

5. Einwirkung der Fehling'schen Lösung auf Dextrin.

50 CC. der Dextrinlösung wurden mit 15 CC. Fehling'scher Lösung gekocht, nach 10 Minuten der entstandene Niederschlag abfiltrirt und die klare Flüssigkeit abermals 10 Min. gekocht. Es entstand von Neuem ein geringer Niederschlag von Kupferoxydul. Wir haben das Abfiltriren des jedesmal entstehenden Niederschlags und Kochen des Filtrates 5—6 Mal mit derselben Flüssigkeit wiederholt und immer eine geringe aber ganz deutlich wahrnehmbare Reduction erhalten. Dieser Versuch bestätigt den vorhergehenden aufs Vollkommenste. Zu demselben Resultate gelangten wir, als wir den unter 3 angegebenen Versuch wiederholten und zu der für sich auch beim Kochen klar bleibenden Lösung, welche Dextrin, Kupfervitriol und Natronlauge enthielt, noch weinsteinsaures Natron-Kali hinzufügten; wiederum trat nach 10 Min. langem Kochen eine geringe Reduction ein.

Aus diesem Allem geht hervor, dass Fehling'sche Lösung vermöge ihres Gehaltes an weinsteinsaurem Alkali auf Dextrinlösung beim Kochen einwirkt, und dass der gebildete Körper Kupfer reducirt, dass also eine Bestimmung von Zucker neben Dextrin mittelst Fehling'scher Lösung nie ganz genau ist. Es ergibt sich aber auch, dass der Fehler um so grösser wird, je länger man die Probe kocht, und dass er bei einer Zeitdauer von nur wenigen Minuten in den meisten Fällen vernachlässigt

werden kann. Es wird sich aber für genaue Versuche immer empfehlen erst durch eine vorläufige Probe die Anzahl der nöthigen Cubikcentimeter zu ermitteln, um den zweiten gültigen Versuch möglichst rasch ausführen zu können.

Folgende Versuche mögen einen Begriff von der Grösse des Fehlers geben, welcher durch die Gegenwart von Dextrin bei rascher und bei langsamer Ausführung bedingt sein kann.

40 CC. Dextrinlösung wurden mit 20 CC. der anfangs erwähnten Zuckerlösung gemischt; man gebrauchte von dieser Flüssigkeit zu 8,9 CC. Fehling'scher Lösung 19,2 CC., während eigentlich 19,4 CC. erforderlich gewesen wären. Der Fehler würde etwa 0,5 Milligramm Traubenzucker entsprechen.

Bei einem zweiten Versuch, welcher rasch ausgeführt wurde, brauchte man zu 8,7 CC. Fehling'scher Lösung 19,05 CC. der Flüssigkeit, während 18,98 CC. die genau richtige Menge darstellt. Wie man ersieht, fallen die Unterschiede ganz in die Grenzen der Versuchsfehler und kann somit die Bestimmung des Traubenzuckers mittelst Fehling'scher Lösung auch bei Gegenwart von Dextrin ohne erheblichen Nachtheil ausgeführt werden.

Wiesbaden, den 25. Juli 1870.

Ueber das Trocknen von Jodkalium.

Von

Otto Pettersson.

Zum Zwecke der Herstellung von Jodkaliumlösungen, welche eine genau bestimmte Menge Jodkalium enthalten, bedarf man eines ganz wasserfreien Jodkaliums. Da nun, wie im hiesigen Laboratorium öfters beobachtet wurde, beim Erhitzen von Jodkalium dieses einerseits durch jodsaures Kali verunreinigt, andererseits durch Entweichen von Jod verändert werden kann, so stellte ich, aufgefordert von Herrn Professor Dr. Fresenius, eine Reihe von Versuchen an, um festzustellen, bei welcher Methode des Entwässerns das Jodkalium in seiner Substanz unverändert bleibt.

Zu allen Versuchen diente ein reines krystallisirtes Jodkalium im gepulverten ungetrockneten Zustande. Die Lösung desselben reagirte neutral und gab bei Zusatz von Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure keine Färbung.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. Wird Jodkalium in einem blanken Platingefäss geschmolzen, so entweicht Jod; die geschmolzene Masse in Wasser gelöst reagirt alkalisch von gebildetem Aetzkali und gibt nach Zusatz von Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung.

2. Erhitzt man Jodkalium in einer Glasröhre zum Schmelzen, so entweicht ebenfalls Jod. Der geschmolzene Rückstand in Wasser gelöst liefert mit Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung, reagirt aber gewöhnlich neutral, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung des Kalis auf die Bestandtheile des Glases.

3. Erhitzt man Jodkalium in Platin oder Glas nicht bis zum Schmelzen, sondern nur bis zum beendeten Zerknistern der Kryställchen, so geht kein Jod weg (ein in die Röhre eingeschobener Stärkekleister-Papierstreifen bleibt unverändert), der Rückstand liefert in Wasser gelöst eine neutrale Flüssigkeit, welche aber mit Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure, in Folge der Bildung von jodsaurem Kali beim Erhitzen, eine dunkelblaue Färbung liefert.

4. Trocknet man Jodkalium bei 180—200° C., so verändert es sich in seiner Substanz nicht. Wägt man so getrocknetes, nachdem es 1—2 Stunden der genannten Temperatur im Luftbade ausgesetzt war, erhitzt es dann nochmals eine halbe Stunde lang auf 180—200°, so zeigt es constantes Gewicht. Löst man es in Wasser, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, welche bei Zusatz von Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure sich nicht bläut. Sobald man aber eine Probe des so getrockneten Jodkaliums eine halbe Stunde lang auf 230—250° C. erhitzte, so enthielt es jodsaures Kali und seine Lösung färbte sich in Folge dessen bei Zusatz von Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure tief blau.

5. Schmelzt man Jodkalium im Wasserstoffstrom, so entweicht eine Spur Jod, der Rückstand reagirt etwas alkalisch, enthält aber — soferne das Jodkalium im Wasserstoffstrome wirklich zum Schmelzen gekommen ist — keine Spur jodsaures Kali.

6. Schmelzt man Jodkalium in einem Strome reiner Kohlensäure, so entweicht etwas Jod, der geschmolzene Rückstand reagirt alkalisch und enthält jodsaures Kali.

Diese Erfahrungen führen zu folgenden Schlüssen:

I. Da Jodkalium, wenn auch nur bis zum Zerknistern der Krystalle erhitzte, zwar nicht bedeutende, aber doch deutlich nachweisbare Spuren von jodsaurem Kali enthält und ferner, wenn das Erhitzen bis zum Schmelzen

getrieben wird, Jod verliert, so kann Jodkalium nicht wie Chlorkalium in der Weise getrocknet werden, dass man es zum gelinden Glühen erhitzt, weil man in dem Falle nicht reines Jodkalium erhält.

II. Die einzige Art Jodkalium zu trocknen scheint also zu sein: es bis auf etwa 180° C. im Luftbade so lange zu trocknen, bis das Gewicht constant bleibt. Geht man beim Trocknen weit über 200°, so riskirt man, dass sich jodsaures Kali bildet.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Einen Apparat für Gasanalysen hat H. Mc. Leod*) beschrieben und dabei angeführt, dass derselbe nur eine Modification des von Frankland und Ward**) construirten darstelle. Im Wesentlichen hat er einerseits mit letzterem Apparate und andererseits mit demjenigen, welcher von Frankland***) speciell zur Bestimmung der bei Analysen von natürlichen Wassern vorkommenden Gase empfohlen wurde, so viel Uebereinstimmendes, dass wir hier nur auf die Mittheilungen des Verf's. aufmerksam machen wollen und bezüglich der Specialitäten des Apparates auf die Originalabhandlung verweisen.

Einen Apparat zur Bestimmung der in Brunnenwassern etc. enthaltenen Gasmengen hat Herbert Mc. Leod†) beschrieben. Derselbe ermöglicht die Aufsammlung der aus dem Wasser ausgetriebenen Gase, ohne dass sie irgendwie mit kaltem Wasser in Berührung kommen, welches die Kohlensäure absorbiren könnte, und die Austreibung des Sauerstoffs bei einer Temperatur, welche hinreichend niedrig ist, um einer Einwirkung desselben auf in dem Wasser gelöste organische Stoffe vorzubeugen. — Der Apparat besteht aus drei Theilen: aus der Messröhre

*) Journ. of the chem. soc. [II.] Bd. 7, p. 313.

**) Quart. Journ. of the chem. soc. Bd. 6, p. 197. Handwörterb. d. Chem. 2. Aufl., Bd. 1, p. 955.

***) Journ. of the chem. soc. [II.] Bd. 6, p. 109. Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 445.

†) Journ. of the chem. soc. [II.] Bd. 7, p. 307.

Fig. 9.

aus einem Gefäss, in welchem die Erhitzung des Wassers stattfindet, und aus einer Sprengel'schen Quecksilber-Luftpumpe für die Aufsammlung der aus dem Wasser ausgetriebenen Gase.

Das Messgefäss besteht aus einer eingetheilten Pipette A, Fig. 9, welche 100 CC. Inhalt hat und an ihrem unteren Ende mit einem Quecksilbergefäss B durch einen Kautschukschlauch in Verbindung steht, welcher hinlängliche Länge besitzt, um die Hebung des Gefässes über die höchste Spitze der Pipette zu gestatten. Andererseits ist an letztere ein Stück einer engeren Glasröhre angelöthet, welche bei a nochmals verengert und über dieser Verengerung in einem stumpfen Winkel gebogen ist. Unter der Verengerung ist eine andere, an der Verbindungsstelle möglichst enge Röhre angelöthet, welche durch einen mit dem Compressionshahn c versehenen Kautschukschlauch mit der engen Röhre C in Verbindung steht. Letztere ist so gebogen, dass ihre längere Partie fast senkrecht herabhängt.

Die Flasche D, in welcher die Erhitzung des Wassers ausgeführt wird, besteht aus einer dünnwandigen Glaskugel von ungefähr 150 CC. Inhalt mit zwei Oeffnungen, an deren untere die ungefähr 800 Millimeter lange Glasröhre E angefügt ist, und deren obere in eine weitere Röhre ausläuft. An letztere ist ein Glashahn F angelöthet, welcher durch eine kurze, mit Draht umwickelte Kautschukröhre mit der Röhre an der Spitze des Messgefässes in Verbindung steht. Die Glasröhren stossen innerhalb des Kautschukrohres möglichst dicht an einander. Das obere Ende der weiteren Röhre an D läuft in eine engere Röhre aus, welche durch ein mit Quecksilber umgebenes Kautschukschlauchstück N mit einer zweiten

Flasche G, von ungefähr derselben Capacität wie D, verbunden ist. Die Einhüllung mit Quecksilber kann in der Weise ausgeführt werden, dass ein zweites, weiteres, unten mittels eines durchbohrten Stopfens auf dem Glasrohr befestigtes Kautschukschlauchstück angebracht ist, welches das Metall aufnimmt und, eines später zu erwähnenden Zweckes wegen, oben trichterförmig erweitert und auch an der Seite mit einem längeren Kautschukschlauch versehen ist. Die Röhre am unteren Theil von G darf nur 1 Millimeter weit sein. Am oberen Ende ist an G ein Glashahn angelöthet, der durch einen mit Glycerin umgebenen Kautschukschlauch mit der Sprengel'schen Luftpumpe in Verbindung steht.

Die untere Kugel D steht in einer umgestülpten dreihalsigen Woulf-schen Flasche, deren Boden abgesprengt ist, und durch deren mittelsten Tubulus das Rohr E hindurchgeht, während die beiden anderen Tubulus durch ein Metallrohr mit einander in Verbindung stehen, in welches ein Thermostat M eingeschaltet ist. Die Woulf'sche Flasche ist mit Wasser gefüllt, welches durch eine unter das Metallrohr gestellte Gasflamme erhitzt wird. An das untere Ende der Röhre E ist ein enger, mit schmalem Band umwickelter Kautschukschlauch J befestigt, der lang genug ist, um eine Erhebung des Gefässes K auf die Höhe des Gefässes G zu ermöglichen. Die Reservoire K und B sind mittels Bindfaden aufgehängt, so dass sie leicht auf und nieder bewegt werden können. Mit E und J setzt man zweckmässig noch die senkrechte Glasröhre L, welche oben offen ist, in Verbindung, damit man einen Indicator für den Druck hat, der in D und G herrscht, wenn der Quetschhahn von J geschlossen ist.

Zur Füllung des Apparates mit Quecksilber giesst man letzteres in das Gefäss B, welches dann gehoben wird, bis das Metall die Messröhre ausgefüllt hat und aus der Röhre C auszufliessen beginnt. Hierauf schliesst man den Quetschhahn c, lässt aber das Quecksilber noch weiter steigen bis es in die Flasche D eintritt, worauf auch der Hahn F geschlossen wird. In das Gefäss K wird ebenfalls Quecksilber eingetragen, um bei geöffnetem Quetschhahn J und unter Mithülfe der in Thätigkeit gesetzten Sprengel'schen Luftpumpe D, G und H mit Quecksilber anzufüllen, worauf man den Hahn über G schliesst.

Das zu prüfende Wasser wird nun mit Hülfe der eingetheilten Pipette abgemessen, indem man das Rohr C in die Flasche, worin es enthalten ist, einführt und nach geeignetem Niederlassen des Gefässes B den Quetschhahn c vorsichtig öffnet, damit das Wasser nicht zu rasch in das Messgefäss einströmt, was bei gasreichem Wasser eine Entbindung von

Gas und einen Fehler bei der Messung der Wassermenge zur Folge haben könnte. 100 CC. Wasser bilden eine passende Quantität, mitunter genügt auch noch weniger. Der Quetschhahn c wird dann geschlossen und das Reservoir B emporgezogen.

In G und D wird nun ein leerer Raum dadurch erzeugt, dass man das Reservoir K so weit herablässt bis in D nur eine geringe Quecksilbermenge zurückgeblieben ist, worauf man den Quetschhahn J schliesst und das Reservoir wieder emporzieht. Oeffnet man sodann den Hahn F, so tritt das Wasser aus der Messröhre in das Gefäss D, welches, nachdem wenige Quecksilbertropfen dem Wasser gefolgt sind, mittels des Hahnes F wieder abgeschlossen wird. Das Wasser in der Woulf'schen Flasche wird so genau wie möglich in einer Temperatur von 50° erhalten, was man mit Hülfe des Thermostates M — der übrigens noch ein in der Abbildung weggelassenes Thermometer enthält — erreichen kann. Nachdem das Wasser eine halbe Stunde in dieser Temperatur gehalten worden, ist fast aller Sauerstoff, der von dem Wasser aufgelöst war, ausgetrieben, was nöthig erscheint, ehe die Temperatur noch weiter erhöht wird, um zu vermeiden, dass die organischen Stoffe in dem Wasser von dem Sauerstoff absorbiren.

Um nun das entwickelte Gas in die Sprengel'sche Pumpe überzuführen, wird der Quetschhahn von J und ebenso der Glashahn über dem Gefässe G geöffnet. Nachdem das Wasser bis an diesen Glashahn emporgestiegen ist, wird derselbe geschlossen und das Reservoir K nochmals herabgelassen, um in den Gefässen G und D wieder ein Vacuum über dem Wasser zu erzeugen, worauf das Reservoir wieder gehoben wird, um das auf's Neue entwickelte Gas der Pumpe zuzuführen. Ist hierbei das Wasser bis an den Glashahn emporgestiegen, so wird letzterer geschlossen und durch abermaliges Senken des Reservoirs K das Wasser wieder nach D übergeführt. Das Wasser in der Woulf'schen Flasche wird nun möglichst stark erhitzt, während man auf ein um das Gefäss G herumgelegtes Stück Zeug einen Strom kaltes Wasser leitet, welches beim Abfliessen von dem trichterförmigen Kautschukrohr unter letzterem Gefässe aufgenommen und durch dessen Kautschukschlauch abgeführt wird. Das Wasser in D destillirt nun sehr rasch nach G über, ohne dass es durch die enge Verbindungsröhre wieder nach D zurückfliessen kann. — Vor Beginn der Destillation ist es aber zweckmässig, die Röhre H mit Quecksilber zu füllen, was sich erreichen lässt, wenn man das Quecksilber sehr rasch durch die Sprengel'sche Pumpe hindurchfliessen lässt, wobei etwas davon in die Röhre eintritt. — Wenn das Wasser

aus der unteren Flasche vollständig überdestillirt ist, lässt man Quecksilber in letztere eintreten und zieht das Gas, wie angegeben, durch die Pumpe aus. — Um sicher zu sein, dass alle Kohlensäure des Wassers hierbei erhalten ist, führt man letzteres wieder in das Gefäss D zurück, hält es noch einige Minuten in der Siedehitze nnd verfährt weiter, wie angegeben.

Fig. 10.

Die Form, in welcher der Verf. die Sprengel'sche Luftpumpe anwendet, ist durch Fig. 10 veranschaulicht. Eine starkwandige Glasröhre A, von ungefähr 8 Fuss Länge und 1 Millim. innerem Durchmesser, ist an einer 3 Fuss vom einen Ende entfernt liegenden Stelle so scharf wie möglich umgebogen, so dass zwei Schenkel entstehen, welche an zwei Stellen durch Umwickelung mit Kupferdraht eine erhöhte Festigkeit erhalten. An der Biegung ist eine Glasröhre angelöthet, welche durch ein mit Glycerin umgebenes Kautschukschlauchstück P mit der Röhre H des beschriebenen Apparates in Verbindung gesetzt wird. Das Ende des längeren Schenkels ist so gebogen, wie es für die Aufsammlung des Gases erforderlich ist, während der kürzere Schenkel mit der Zuflussröhre durch einen mit schmalem Band umgebenen Kautschukschlauch in Verbindung steht. Zwischen den beiden letzteren befindet sich noch eine Vorrichtung, welche die Bestimmung hat, alle Luft aufzunehmen, welche das Quecksilber mit fortreissen könnte. Bei dieser Einrichtung ist die Pumpe selbst frei beweglich und braucht dieselbe nur durch einen oben angebrachten Träger gehalten zu werden, während die für die Aufsammlung des Gases bestimmte Röhre in der Quecksilberwanne bleibt. Es gelingt mit dem Apparat die Luft bis auf $^1/_{516666}$ Theil ihres Volumens auszupumpen.

Bei sorgfältigem Arbeiten gehen mit den Gasen nur so geringe Mengen flüssigen Wassers über, dass dieselben in der Regel nur ausreichen, die Wandung des zu ihrer Aufsammlung dienenden Gefässes zu befeuchten, eine Menge, welche keinen wahrnehmbaren Verlust an Kohlen-

säure zu begründen vermag. — Das bei 50⁰ übergehende Gas kann für sich allein oder auch nach Zutritt des durch die Destillation ausgetriebenen untersucht werden. Der Verf. hatte erwartet, dass bei der Austreibung der Gase in zwei verschiedenen Temperaturen, die nur aufgelösten Gase sich von denjenigen trennen lassen würden, welche in chemischer Verbindung sind; allein der saure kohlensaure Kalk scheint schon bei 50⁰ eine Zersetzung zu erleiden und andererseits finden sich eben so constant geringe Mengen von Stickstoff und Sauerstoff in denjenigen Partien der Gase, welche erst bei der Destillation frei werden, wie auch bei einem mit einer Auflösung von Kohlensäure in Wasser ausgeführten Versuch in 30 Min. bei 50⁰ nur ein Theil, freilich fast $^{19}/_{20}$, des Gases ausgetrieben wurde. Der zweifach kohlensaure Kalk wird aber auch in der Siedhitze schwierig vollständig zersetzt; selbst als diese Temperatur zwei oder drei Stunden lang erhalten wurde, entwickelte sich nicht alle Kohlensäure.

Fig. 11.

Bezüglich einiger vom Verf. ausgeführten Analysen von Gasen, die nach dem beschriebenen Verfahren aus natürlichem Wasser erhalten waren, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Büretten. A. Gawalovsky*) empfiehlt eine Heberbürette, welche sich von den meisten für leicht oxydirbare Flüssigkeiten gebräuchlichen Büretten dadurch unterscheidet, dass sie weder eine Neigung und Abwartung des Ruhepunktes vor dem Ablesen, noch ein Blasen mit dem Munde oder einen Druck auf einen Ballon erforderlich macht, welche letztere Operationen immerhin einige Uebung verlangen.

In der nebenstehenden Abbildung, Fig. 11, stellt A das eingetheilte unten geschlossene Rohr dar. Durch den Kork d gehen zwei Röhren, die als Heber wirkende Steigröhre a b c, deren in die Röhre A hineinragender Theil bei der Theilung der letzteren in Berücksichtigung gezogen werden muss, und die Röhre e f g. Bei c ist erstere Röhre in eine dünne Ausflussspitze ausgezogen. Die bei m angebrachte Biegung nach auswärts hat die Bestimmung, den Ausfluss freier zu gestalten. Die Einrichtung der beiden Röhren e f g k und h i mit ihrer Quetschhahnverbindung ist aus der Zeichnung ohne Beschreibung verständlich. Ist nach Hinwegnahme des Korkes die Bürette z. B.

*) Zeitschr. f. Chem. [N, F.] Bd. 6, p. 129.

mit Chamäleonlösung gefüllt, so setzt man den Kork wieder auf, hängt den Apparat bei b und f, etwa mit Hülfe einer verstellbaren Gabel, wie solche zur Bunsen'schen Gaslampe benutzt wird, auf, öffnet den Quetschhahn und bläst bei i so stark hinein, als nöthig ist, um den Heber a b c zu füllen, worauf man es in der Hand hat, mit Hülfe des Quetschhahns den Ausfluss bei c zu regeln, ohne neigen oder blasen zu müssen. Ausserdem hat man den Vortheil, dass der Ausfluss, die am Quetschhahn manipulirende rechte Hand und das Auge nahe bei einander sind, während die linke Hand das Becherglas etc. handhaben kann. Ist die Bürette nicht im Gebrauch, so steht die Flüssigkeit nur bei c mit der Atmosphäre in Berührung.

Gondolo*) hat eine Bürette construirt, deren unterer sich conisch verjüngender Theil durch einen gut eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen ist. An letzterem ist ein Glasstab befestigt, welcher durch die ganze Länge der eingetheilten Röhre und durch einen auf dieselbe aufgesetzten Stopfen hindurchgeht und noch darüber hinausragt. In diesem Stopfen befindet sich eine Feder, welche den Glasstab in seiner Stellung hält und dadurch den Verschluss der Bürette sichert. Um aus der letzteren Flüssigkeit ausfliessen zu lassen, lüftet man den Glasstab, indem man ihn an dem über den Stopfen hervorragenden Theil erfasst. Lässt der dabei ausgeübte Zug nach, so drückt die Feder den Glasstab herunter und verschliesst wieder die untere Oeffnung der Bürette. Selbstverständlich muss übrigens Sorge getragen werden, dass der Luftzutritt in die Bürette nicht abgeschlossen ist.

Weingeistlampe mit verstärkter Flamme. Für Chemiker, welche nicht über Leuchtgas verfügen können, möchte die Einrichtung einer von Lang construirten, von H. Bouilhet**) beschriebenen Weingeistlampe von Interesse sein, deren Princip auf der Verbrennung des durch die Erhitzung mittels einer anderen Flamme erzeugten Alkoholdampfes,

Fig. 12.

*) Rev. hebdomad. de chim. 11. Nov. 1869 durch Chem. News. Bd. 20, p. 273.

**) Bullet. de la soc. d'encouragem. August 1869, p. 465, durch Dingler, polyt. Journ. Bd. 194, p. 207.

sowie auf der Eigenschaft der sehr vertheilten Flamme beruht, in Berührung mit der umgebenden Luft vollständig zu verbrennen und bei derselben Menge von verbrauchtem Brennstoff einen grösseren Heizeffect zu vermitteln. Die Lampe ist Fig. 12 abgebildet, sie besteht aus einem cylindrischen, sehr stabilen Cylinder von Weissblech a a, welcher oben mit einer Oeffnung von 2 Centimeter Durchmesser versehen ist, die zur Aufnahme des leicht abzunehmenden Dochthalters e bestimmt ist. An das cylindrische Gefäss sind drei Träger h (in der Figur sind nur zwei abgebildet) angelöthet. Der Dochthalter besteht aus einem aus Messing getriebenen, nicht gelötheten, am unteren Ende ganz offenen, am oberen verschlossenen Rohre, welches an eben diesem oberen Endè mit einem Kranze von sehr feinen Löchern versehen ist. Ungefähr auf der Hälfte seiner Länge ist eine Dille aus Weissblech, an ihrer Basis angelöthet. d stellt den gewölbten, an den Weingeistbehälter gelötheten Deckel vor, der in der Mitte eine zur Aufnahme des Dochthalters e bestimmte Oeffnung besitzt. Durch diese Oeffnung wird der Weingeist eingegossen, bevor man den Dochthalter einsetzt. Im Doppelboden c befinden sich grobe Schrote als Füllung, wodurch der Apparat Stabilität erhält.

Die Lampe erfordert zwei Dochte; der erstere ist zusammengerollt, füllt das Innere des Rohres e ganz aus und reicht darin bis auf 1 Centimeter unterhalb des Kranzes der Löcher; der zweite, nur halb so lange Docht ist über die Weissblechdille gezogen und reicht nur um 1 bis 2 Millimeter über den oberen Theil der Weingeistlampe hinaus. Nachdem der äussere Docht angezündet worden ist, bestreicht seine Flamme das obere Rohr in verticaler Richtung, erhöht rasch die Temperatur des im inneren Dochte enthaltenen Alkohols und veranlasst seine Verdampfung, wonach aus den feinen Löchern Flammenstrahlen kräftig hervortreten, welche eine sehr breite, zum Erhitzen einer horizontalen Fläche besonders geeignete Flamme bilden. Um die Hitze zu mässigen, braucht man nur die verticale Flamme auszublasen, worauf die horizontale Flamme allein zu brennen fortfährt. Ein Sicherheitsventil, wie es bei den gewöhnlichen Aeolopilen erforderlich ist, bedarf der Apparat nicht, da seine ganze Einrichtung eine Explosion unmöglich macht; auch veranlasst er keine besondere Besorgniss bezüglich einer zu raschen Erhitzung des Lampenbehälters, welche eine Selbstentzündung des Weingeistes zur Folge haben könnte, da die Flamme von dem Behälter hinreichend entfernt ist. Selbst wenn eine Verstopfung eintreten und eine Explosion verursachen sollte, würden die Folgen derselben durch die Beweglichkeit des Dochthalters, welcher frei

ein- und austreten kann, minder gefährlich gemacht. Um übrigens alle derartige Uebelstände zu vermeiden, lässt der Erfinder noch im Inneren des Rohres, 1 Centimeter unterhalb der feinen Löcher, einen Aufhalter anlöthen, welcher verhindert, dass der innere Docht zu weit nach oben tritt; auf diese Weise bleibt der obere Raum des Rohres, in welchem sich der Weingeist in Dampf verwandelt, ganz frei. Der Verf. hat gefunden, dass man mit der Lang'schen Lampe 1 Liter Wasser von 15° binnen 7 Minuten mit einem Aufwande von 26 Grm. Weingeist zum Sieden bringen kann, während, um dasselbe Resultat mit einer gewöhnlichen Spirituslampe (Berzelius'schen?) zu erhalten, 15 Minuten Zeit und 39 Grm. Weingeist erforderlich waren.

Heberfilter. E. Fleischer*) hat ein Heberfilter beschrieben, das im Wesentlichen mit ähnlichen von C. Lea**) und von R. Wildenstein***) angegebenen Vorrichtungen übereinstimmt. Verf. empfiehlt dasselbe namentlich für solche Fälle, in denen grössere Flüssigkeitsmengen zu filtriren oder voluminöse Niederschläge auszuwaschen sind.

Modification des Sulfhydrometers. F. Garrigou †) hat für solche Fälle, in denen ein warmes Wasser — z. B. ein Wasser von 50° — auf einen Gehalt an Schwefelwasserstoff oder an einem alkalischen Schwefelmetall zu prüfen ist, einen besondern Apparat construirt, durch dessen Anwendung der Verdampfung von Schwefelwasserstoff und der Oxydation der Schwefelmetalle auf Kosten der Luft vorgebeugt werden soll.

Derselbe besteht aus einem Glasgefäss von der Form eines Doppelkegels, welches am einen Ende in einen cylindrischen Hals ausläuft und am anderen eine Oeffnung besitzt, die nach Belieben geschlossen und geöffnet werden kann. Der Hals trägt einen leicht beweglichen Korkstopfen, den man während des Versuchs stets in einer Stellung von etwa 1 Millimeter über der Oberfläche der Flüssigkeit halten kann. Durch den Stopfen gehen eine Vorrichtung zum Umrühren, eine bis zum Boden des Apparates reichende Trichterröhre zum Eintragen des Wassers und das ausgezogene Ende einer mit einem Hahn versehenen Bürette. Bei Anwendung dieses Apparates, der auf einem Gestell befestigt ist, kann man den Zutritt der Luft von dem Wasser fast vollständig abhalten.

---

*) Chem. News. Bd. 19, p. 169.

**) Sillim. americ. Journ. Bd. 42, p. 379. — Diese Zeitschr. Bd. 6. p. 95.

***) Diese Zeitschr. Bd. 1, p. 432.

†) Compt. rend. Bd. 68, p. 457.

Der Verf. titrirt mit Jodlösung in der bekannten Weise zuerst den ganzen Schwefelgehalt des Schwefelwasserstoffs, der Sulfurete und der unterschwefligsauren Salze, sodann nach Zusatz einer sehr schwach angesäuerten Lösung von Chlorzink oder eines Nickel- oder Kobaltsalzes den Schwefel des Schwefelwasserstoffs und der unterschwefligsauren Salze, endlich nach Zusatz von neutralem essigsaurem Zinkoxyd den Schwefel in den unterschwefligsauren Salzen und findet dann durch geeignete Differenzberechnungen die einzelnen zu bestimmenden Beträge. Dass die Sulfüre von Zink, Nickel und Kobalt, gleich wie die von Blei, Silber und Mangan, wenn sie frisch gefällt worden und mit dem Sauerstoff der Luft noch nicht in Berührung gekommen sind, die Jodstärke nicht entfärben, davon hat der Verf. sich durch besondere Versuche überzeugt.

Einen Apparat zum raschen Abdampfen im luftverdünnten Raume stellt A. B. Prescott*) in der Weise her, dass er die Kochflasche oder Retorte, in welcher das Abdampfen vorgenommen werden soll, in geeigneter Weise durch Kautschukstopfen und Glasröhren luftdicht mit einem vier- bis achtmal so grossen, als Recipient dienenden Glasgefäss verbindet, in letzteres etwas Wasser einfüllt und dasselbe, nachdem das andere Gefäss mit seinem Inhalt auf dem Wasserbad genügend erwärmt worden ist, zum Sieden bringt und im Sieden erhält, bis der Dampf aus einer geradeaufsteigenden Glasröhre, welche noch durch den Stopfen der zum Abdampfen bestimmten Kochflasche oder den Tubulus der Retorte hindurchgeht, in lebhaftem Strahle austritt. Alsdann wird die letztgenannte Röhre durch einen Kautschukschlauch mit Glasstab geschlossen, die Flamme unter dem Recipienten ausgelöscht und dieser selbst, nachdem er kalt geworden, mit einem passenden Zeug umwickelt und einem Wasserstrahle ausgesetzt. Wenn es die Natur des Destillates zulässt, kann man als Recipienten auch ein aus Kupfer hergestelltes Gefäss benutzen, welches dauerhafter ist als eine Glasflasche und eine wirksamere Abkühlung gestattet. Bei Anwendung eines solchen von 6 Pinten Rauminhalt konnte der Verf. 4 Unzen Wasser in einer 8 Unzen fassenden Retorte in 16 Minuten bei der Temperatur von 128° F. abdampfen. Für analytische Arbeiten empfiehlt der Verf. das Verfahren besonders dann, wenn der Zweck des Abdampfens in der Eintrocknung einer Lösung besteht, weniger, wenn die quantitative Bestimmung eines Destillates beabsichtigt wird.

---

*) Chem. News. Bd. 20, p. 222.

Ueber die englischen und französischen alkalimetrischen und chlorimetrischen Grade. J. Pattinson*) macht darauf aufmerksam, dass bei der Prüfung der Soda nach dem Descroizilles'schen Verfahren, welches in vielen Fabriklaboratorien noch in seiner ursprünglichen Form Anwendung finde, häufig irrthümlicher Weise angenommen werde, die Descroizilles'schen «Grade», welche bekanntlich angeben, wieviel Gewichtstheile Schwefelsäurehydrat durch 100 Gewichtstheile der untersuchten Substanz neutralisirt werden, bezeichneten geradezu die Procente an kohlensaurem Natron in der Substanz; oder dass, wenn diess auch nicht der Fall sei, von vielen Chemikern, welche mit den Usancen des Sodahandels nicht genau bekannt sind, als ausgemacht angesehen werde, die englische Sodaprobe beruhe auf dem Atomgewicht des Natrons = 31, während ihr in Wirklichkeit die unrichtige Zahl 32 zu Grunde gelegt ist, ein Missbrauch, der schwer abgestellt werden könne, wenn er einmal so fest eingebürgert sei. Der Verf. hat nun als Hülfsmittel für eine richtige Reduction eine ausführliche Tabelle veröffentlicht, in welcher die Descroizilles'schen Grade mit den dazu gehörigen Procenten sowohl von Natron, als auch von kohlensaurem Natron, und mit den englischen Graden, d. h. den Natronprocenten, berechnet nach $NaO = 32$, zusammengestellt sind.

Im Anschluss daran hat er ferner eine Tabelle aufgestellt über die Beziehungen zwischen französischen und englischen chlorimetrischen Graden, von denen erstere angeben, wieviel Liter Chlorgas 1 Kilogramm des betreffenden Chlorkalks bei der Temperatur von 0^0 und dem Luftdruck von 760 Millimeter zu liefern vermag, letztere, die auch in Deutschland, Russland und Amerika angewendet werden, wieviel Gewichtstheile wirksames Chlor in 100 Gewichtstheilen Chlorkalk enthalten sind.

Bezüglich der Tabellen selbst verweisen wir auf die Originalabhandlung. —

Petroleumäther als Mittel Lösungen leicht oxydirbarer Substanzen (Eisenoxydul) bei Analysen gegen Luftzutritt zu schützen. Um den Umständlichkeiten zu begegnen, welche bei der Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd, z. B. durch Anwendung von kohlensaurem Baryt, die Nothwendigkeit, namentlich auch während des Filtrirens, in einer Kohlensäureatmosphäre zu arbeiten, verursacht, empfiehlt H. Hager**) die An-

---

*) Chem. News. Bd. 19, p. 111. — Dingler, polyt. Journ. Bd. 194, p. 47.

**) Pharm. Centralhalle. Bd. 11, p. 3.

wendung von Petroleumäther. Die zu untersuchende Eisenoxydul und Eisenoxyd enthaltende Substanz wird (zu etwa 2 Grm.) mit einer etwa 1 Centimeter hohen Petroleumätherschicht und dem nöthigen Uebermaass von Salzsäure in einem Kölbchen übergossen und vorsichtig bis auf 25 bis 30 ^{0} erwärmt, um den Kolben mit Petroleumätherdampf zu füllen. Man verstopft alsdann den Kolben luftdicht, stellt ihn bis zur genügenden Lösung bei Seite und setzt dann den Brei von kohlensaurem Baryt hinzu. Die Filtration bietet keine Schwierigkeiten. Der Trichter wird mit einem angefeuchteten Filter versehen, dessen oberer Rand sich ziemlich dicht an die Trichterwand anlegt. In das feuchte Filter giesst man den Inhalt des Kölbchens, den Petroleumäther und die Lösung sammt Bodensatz und wäscht den Filterinhalt mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser genügend nach. Die Petroleumätherschicht bedeckt während dem den Filterinhalt. Sollte sie sich durch Verdunstung oder Ueberlaufen in das Filtrat verringert haben, welcher letztere Umstand übrigens keinen Nachtheil im Gefolge hat, so giesst man etwas Petroleumäther nach.

Bei der Analyse eines Gemisches, welches als ein Geheimmittel gegen Bleichsucht verkauft war und aus schwefelsaurem und doppeltkohlensaurem Natron und Eisenvitriol bestand, arbeitete der Verf. sowohl mit der Kohlensäureatmosphäre als auch mit Petroleumäther und erhielt in beiden Fällen übereinstimmende Resultate.

Muss das Prüfungsobject mit heisser oder mit kochender Salzsäure aufgeschlossen werden, so ist man für den ersten Theil der Operation, eben für die Auflösung selbst, bei der Kohlensäureatmosphäre zu bleiben genöthigt, allein für die übrigen Operationen kann letztere, nach dem Erkalten der Lösung, durch Petroleumäther ersetzt werden.

Soll die Lösung auf maassanalytischem Wege mit Chamäleon auf ihren Eisenoxydulgehalt geprüft werden, so hält der Verf. die Vorsicht, den Petroleumäther vor seiner Verwendung mit Chamäleonlösung zu schütteln, nicht für nachtheilig und der Accuratesse halber für empfehlenswerth.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Zur Unterscheidung der Pentathionsäure von der unterschwefligen Säure. Bei der Untersuchung der Producte, welche bei der Einwirkung von Wasserdampf auf siedenden Schwefel entstehen, erhielt J. Myers*) neben Schwefelwasserstoffgas in einer gut abgekühlten Vorlage eine saure Flüssigkeit, in welcher Pentathionsäure nachzuweisen war. Diese Säure ist bekanntlich das Product der Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Wasser. Bei der Aehnlichkeit der Reactionen derselben mit denen der unterschwefligen Säure, war der Verf. übrigens zuerst im Zweifel, ob er eine Lösung des noch unbekannten Hydrats der letzteren oder von Pentathionsäure vor sich habe, bis er fand, dass eine Chromsäurelösung durch Pentathionsäure in der Kälte gar keine Farbenveränderung erfährt und auch beim Erhitzen damit klar bleibt, während dieselbe durch unterschwefligsaure Salze in der Kälte zwar kaum merklich gefärbt wird, in der Hitze dagegen damit einen braunen Niederschlag erzeugt. Bezüglich der letzteren Reaction führt der Verf. noch an, dass bei Verdünnung auf $^1/_{100}$ zwar kein Niederschlag mehr, wohl aber noch eine starke braune Färbung zum Vorschein kommt, während eine Verdünnung bis zu $^1/_{1000}$ eine genügend scharfe Reaction nicht mehr hervortreten lässt. —

Ueber eine Verbindung der Phosphorsäure mit der Borsäure. A. Vogel**) theilt Beobachtungen über eine Verbindung von Phosphorsäure mit Borsäure mit, deren eigenthümliches Verhalten unter Umständen auf die Resultate der Analysen von Thonarten, überhaupt von Silicaten, welche etwa Phosphorsäure und Borsäure enthalten, von Einfluss sein kann.

Wenn man in einer Platinschale krystallisirte Borsäure mit einer concentrirten Lösung von chemisch reiner Phosphorsäure übergiesst und zum Kochen bringt, so wird man nach einiger Zeit finden, dass gegen das Ende des Abdampfens die Lösung ganz milchig wird, gleichsam als

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 108, p. 123.

**) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 18, p. 611.

wenn sich eine basisch-phosphorsaure Verbindung absetzte. Endlich trocknet die Lösung zu einer weissen, erdartigen Masse ein. Diese Masse schmilzt weder vor dem Löthrohr, noch im Platintiegel vor dem Gebläse, sondern behält auch bei dieser hohen Temperatur das erdartige Ansehen bei. Nur bei einem sehr bedeutenden Ueberschusse von Phosphorsäure überzieht diese im geschmolzenen Zustande die Verbindung, welche dann oberflächlich ein emailartiges Aussehen hat, im Inneren aber von erdigem Bruche bleibt. Wasser, selbst kochendes, wirkt auf die Verbindung nicht ein, und man kann daher durch Behandeln mit Wasser die überschüssige Phosphorsäure entfernen. In dem auf solche Weise gereinigten Zustande stellt die Verbindung ein blendend weisses, erdig anzufühlendes Pulver dar, welches ohne allen Geschmack ist. Auch concentrirte Säuren sind ohne alle Wirkung auf die Substanz, selbst rauchende Schwefelsäure greift sie beim Erhitzen nicht an. Dagegen lösen kaustische Alkalien, wenn die Temperatur bis zum Kochpunct erhoben wird, dieselbe vollkommen klar auf. Die alkalische Lösung diente dem Verf. zur Vornahme der Analyse der Verbindung, indem daraus nach Zusatz von Salmiak im Ueberschuss die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt wurde. 1 Grm. der Substanz entsprach 0,652 Grm. Phosphorsäure und also 0,348 Grm. Borsäure, was einem Aquivalentverhältniss von nahezu 1 : 1 (genau 9,1 : 9,8) entspricht.

Es ist einleuchtend, dass die Möglichkeit der Bildung der beschriebenen Verbindung die Resultate von Analysen beeinflussen kann, bei denen Lösungen, welche Borsäure und Phosphorsäure enthalten, zum Zwecke der Abscheidung von ebenfalls darin vorhandener Kieselsäure, zur Trockne gedampft werden müssen. Verf. führt in dieser Beziehung auch die Methode der Abscheidung der Phosphorsäure von der Thonerde nach Fuchs bei der Analyse von Thonarten an.

Uebermangansaures Kali als Reagens auf Chlor-, Jod- und Bromverbindungen. G. Mc Donald *) hat Versuche über die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Chlornatrium, auf Jodkalium und auf Bromkalium ausgeführt, und schliesst aus denselben, dass jene Einwirkung nur in sehr verdünnten Lösungen für jedes dieser Salze hinreichend charakteristisch ist, um als Grundlage für eine Reactionsmethode zu dienen.

Der Verf. stellte von den genannten Haloïdsalzen zwei Lösungen dar, eine mit 1 Th. Salz in 30 Th. Wasser, und eine andere mit 1 Th. Salz

*) Americ. Journ. of pharm. [III.] Bd. 17, p. 393.

in 240 Th. Wasser, desgleichen von übermangansaurem Kali eine concentrirte (1 : 16) und eine andere sehr verdünnte Lösung. Er erhielt mit diesen Flüssigkeiten folgende Resultate.

Chlornatrium. Wenn wenig Tropfen der concentrirten Chamäleonlösung zu der starken, neutralen Lösung hinzugefügt werden, so tritt sofort keine Veränderung ein, nach kurzer Zeit jedoch geht die carminrothe Farbe in eine heller rothe Nüance, nach ein oder zwei Tagen in eine bräunliche über und bei noch längerem Stehen scheidet sich ein bräunlicher Niederschlag ab, während die darüber stehende Flüssigkeit klar wird. Erwärmung beschleunigt diese Veränderungen und ebenso ein Zusatz von wenig Tropfen Salpetersäure. Verdünnte Lösungen werden durch das Reagens selbst im Verlauf von ein oder zwei Tagen nicht verändert.

Jodkalium. In der starken Lösung brachte die concentrirte Chamäleonlösung einen bräunlichen Niederschlag hervor, auch die darüber stehende Flüssigkeit hatte eine bräunliche Farbe und verbreitete einen Geruch nach freiem Jod, wurde jedoch beim Stehen farblos. Verdünnte Lösungen zeigen dasselbe Verhalten mit dem Unterschiede, dass der Niederschlag erst einige Stunden nach dem Zusatz des Chamäleons erscheint.

Bromkalium.*) Die stärkere Salzlösung erzeugt mit der gesättigten des übermangansauren Salzes einen bräunlichen Niederschlag und die darüber stehende Flüssigkeit hat eine rothe Farbe, welche allmählich in das Bräunliche übergeht; bei längerem Stehen tritt Farblosigkeit ein. Beim Ansäuern von Bromkaliumlösung mit Salpetersäure wird erst in höherer Temperatur Brom frei, werden aber ein bis zwei Tropfen der gesättigten Chamäleonlösung hinzugefügt, oder wird eine mit letzterem Reagens versetzte neutrale Lösung angesäuert, so wird sofort auch in gewöhnlicher Temperatur Brom in Freiheit gesetzt und es treten dabei ausserdem noch ähnliche Erscheinungen ein, wie in der neutralen Lösung. In der verdünnten neutralen Lösung des Bromkaliums bringt die Chamäleon-Lösung keine Veränderung hervor, allein bei Zusatz von nur wenig Salpetersäure wird die Flüssigkeit von freiem Brom bräunlich gefärbt.

Nach diesen Versuchen bestehen die durch Chamäleon hervorgerufenen Reactionen nicht nur in der Bildung von chlorsauren, jodsauren und bromsauren Salzen, sondern es werden auch Chlor, Jod und Brom in geringer Menge in Freiheit gesetzt. Die Reactionen treten natürlich in

---

*) Vergl. Lambert u. Lindner. Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 455; sowie Reinige, diesen Band p. 39.

concentrirteren Lösungen bestimmter hervor als in verdünnten, und bei Anwendung von verdünnter Chlornatriumlösung ist die Einwirkung so schwach, dass sie gar nicht mehr wahrgenommen werden kann. Auf mässig starke Lösungen der drei Classen von Haloidsalzen wirkt das Chamäleon jedoch so sehr in annähernd gleicher Weise ein, dass es nicht als Unterscheidungsmittel dienen kann.

Ueber die Bestimmung des Cyans in Ferrocyan- und Ferridcyanverbindungen. Nach W. Weith*) wird Ferrocyansilber beim Kochen mit Ammon vollständig zersetzt; es scheidet sich sämmtliches Eisen als Oxydul ab, während die Lösung Cyansilber und Cyanammonium enthält: $Cy_6\ FeAg_4 + 2\ NH_3 + H_2O = FeO + 4\ Ag\ Cy + 2\ NH_4\ Cy$. Diese Zersetzung hat zunächst für die qualitative Analyse Interesse, weil die gewöhnliche Annahme, dass Ferrocyansilber in Ammon unlöslich sei, eine Modification erleiden muss. Man braucht nämlich nur mässig erwärmte Flüssigkeiten anzuwenden, oder das Ammon auch bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit mit dem Ferrocyansilber in Berührung zu lassen, um in der abfiltrirten Flüssigkeit beim Ansäuren einen mehr oder weniger starken Niederschlag von Cyansilber zu erhalten. — Wird Ferrocyansilber mit ammoniakalischer Silberlösung einige Zeit erhitzt, so wird das Eisen als Oxyd gefällt und die Lösung lässt beim Ansäuren mit Salpetersäure alles Cyan als Cyansilber fallen. — Aehnlich wie gegen Ferrocyansilber verhält sich die ammoniakalische Silberlösung gegen Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Berlinerblau etc. etc.; die Metalle werden als Oxyde, beziehungsweise als Oxydhydrate abgetrennt und sämmtliches Cyan geht als Cyansilber in Lösung. Selbst das Kobaltidcyankalium, das der Einwirkung des Quecksilberoxyds widersteht, wird beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung auf 150° unter Bildung von Cyansilber, Kobaltoxyd und Kali zersetzt. Da diese Zersetzungen vollständig sind und das Cyansilber selbst durch mehrstündiges Erhitzen mit Ammonlösung nicht verändert wird, kann der Process für die quantitative Bestimmung des Cyans in den genannten Verbindungen benutzt werden. Zweckmässig bewirkt man die Zersetzung im geschlossenen Rohre. Man bringt die in einem Röhrchen abgewogene Verbindung in die am einen Ende zugeschmolzene Röhre, fügt eine Auflösung von überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd in concentrirter Ammonflüssigkeit hinzu und erhitzt, nach dem Zuschmelzen, im Wasserbade, wobei in der Regel in 4 bis 5 Stunden die

*) Ber. der Naturf.-Gesellsch. zu Zürich durch Zeitschr. f. Chem. Bd. 5, p. 381.

Zersetzung vollendet ist. Beim Erkalten findet man im Rohre eine prächtige Krystallisation der Verbindung von Cyansilber mit Ammoniak. Man bringt den Röhreninhalt in eine Schale, erwärmt gelinde, bis die Krystalle sich gelöst haben, filtrirt das ausgeschiedene Metalloxyd ab, wäscht mit Ammon aus, verdünnt das Filtrat mit etwa dem doppelten Wasservolumen, säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das niedergeschlagene Cyansilber am einfachsten als metallisches Silber. In dem Filtrate können noch etwa vorhandenes Kali und Natron bestimmt werden. Werden Ferrocyanverbindungen nach dem beschriebenen Verfahren analysirt, so enthält das gebildete Eisenoxyd stets metallisches Silber beigemengt, welches durch Einwirkung des zunächst abgeschiedenen Eisenoxyduls auf überschüssiges Silberoxyd entsteht, und von welchem man es durch Auflösen in Salzsäure und Fällen des Filtrates mit Ammon befreien kann. — Ferrocyankupfer kann nach dem angeführten Verfahren nicht untersucht werden, weil das Kupferoxyd zu einer Abscheidung von Silber aus dem Cyansilber Veranlassung gibt. Letzteren Process erörtert der Verf. durch folgende Gleichungen:

$$2\,\text{€uO} + 4\,\text{Ag}(\text{€N}) = 2\,\text{Ag}_2\Theta + 2\,\text{€u}(\text{€N})_2$$
$$2\,\text{€u}(\text{€N})_2 = \text{€u}_2(\text{€N})_2 + (\text{€N})_2$$
$$\text{€u}_2(\text{€N})_2 + 2\,\text{Ag}_2\Theta = 2\,\text{€u}\Theta + 2\,\text{Ag}(\text{€N}) + \text{Ag}_2.$$

Zur Bestimmung der Kieselsäure in durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Silicaten. Gelegentlich der Analyse von Meteoriten befolgte N. Story-Maskelyne*) zur Bestimmung der Kieselsäure eine Methode, welche er für ähnliche Zwecke, bei denen nur sehr geringe Mengen des zu analysirenden Körpers zu Gebote stehen, ihrer grossen Genauigkeit wegen empfiehlt. Der Verf. behandelt in höherer Temperatur mit überschüssiger Flusssäure, zuletzt mit Schwefelsäure, lässt das Fluorkieselgas vollständig von überschüssigem Ammon absorbiren, verwandelt die erhaltene Flüssigkeit durch Eindampfen in das saure Salz, wobei die ausgeschiedene Kieselsäure sich wieder löst, und fällt schliesslich mit Chlorkalium und Alkohol Kieselfluorkalium. Die Aufschliessung mit Flusssäure geschieht in einem langsam regulirten Wasserstoffstrome in einer Platinaretorte, welche in passender Weise für den Durchgang des Gases und die Eintragung der Säure mit Leitungsröhre und Trichterrohr von Platina verbunden ist. Das Rohr, aus welchem das Gas ausströmt, ist in seiner unteren Partie erweitert; es führt das Gas einer in zwei hintereinander

*) Proceed of the roy. soc. Bd. 18, p. 147.

befindlichen Probecylindern enthaltenen Ammonmenge zu, welche mehr als ausreichend ist, um alle Flusssäure zu binden. Die Retorte, in welcher sich noch eine Platinakugel befindet, wird zuerst zwei Stunden lang im Wasserbad erhitzt und dabei dann und wann geschüttelt, um die Kugel in Bewegung zu setzen; alsdann wird sie in ein Paraffinbad übergeführt und die Temperatur vorsichtig gesteigert. Bei ungefähr 132⁰ scheiden sich in dem Ammon die ersten Kieselsäureflocken aus und eine Minute darauf erscheint die ganze Flüssigkeit getrübt. Bei den Versuchen des Verf's., bei denen er 0,2 bis 0,5 Grm. des Silicats mit 1,12 Grm. Flusssäure, 32 p. C. trockne Säure enthaltend, in einer 30 CC. fassenden Retorte behandelte, pflegte in ungefähr acht Minuten die Temperatur auf 145⁰ gestiegen und die Destillation fast beendigt zu sein. Die Temperatur wurde dann noch auf 150⁰ gesteigert und die Retorte abkühlen gelassen. Hierauf wurde das ganze Verfahren unter Erneuerung der Säure und des Ammons wiederholt. Hat man nicht mehr als 0,2 Grm. Silicat angewandt, so ist die einmalige Wiederholung des Verfahrens ausreichend, mit 0,5 Grm. muss jedoch eine zwei- oder dreimalige Wiederholung vorgenommen werden, so oft nämlich, bis sich nach der Erneuerung der Reagentien in den Vorlagen keine Kieselsäure mehr abscheidet. Zuletzt wird Schwefelsäure (0,75 CC. bei Anwendung der oben genannten Silicatmengen) in die Retorte eingetragen und die Retorte unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff auf 160⁰ erhitzt.

Schliesslich werden alle ammoniakalischen Flüssigkeiten in eine Platinschale eingetragen und langsam im Wasserbad unter beständigem Umrühren abgedampft. Ist die Abdampfung bis zu einem gewissen Grade vorangeschritten, nämlich kurz vorher, ehe die Flüssigkeit neutral wird und das Fluorammonium in das saure Salz übergeht, so löst sich die ganze Menge der abgeschiedenen Kieselsäure auf. Es geht diese Auflösung zwar allmählich vor sich, allein der Moment ihrer Beendigung tritt sehr scharf hervor. Es wird die Schale nun von dem Wasserbad entfernt, Chlorkalium in geringem Ueberschuss und ein der Flüssigkeit gleiches Volumen absoluten Alkohols hinzugefügt und das niedergefallene Kieselfluorkalium nach 24stündiger Ruhe abfiltrirt, mit einer Mischung von gleichen Volumen absolutem Alkohol und Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Die in der Retorte zurückgebliebenen schwefelsauren Salze können zur Bestimmung der Basen dienen.

Bezüglich der Resultate der Analysen von Silicaten meteorischen

Ursprungs, welche der Verf. nach dieser Methode behandelte, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Hämatoxylin als Reagens auf Eisen und Kupfer. F. Bellamy*) macht darauf aufmerksam, wie diess R. Wildenstein**) schon vor einer Reihe von Jahren gethan hat, dass eine alkoholische Lösung von Hämatoxylin ein sehr empfindliches Reagens auf Eisen und Kupfer sei. Der Verf. stellt die Tinctur dar, indem er 12 bis 15 Grm. Campecheholz in dünnen Streifen ein bis zwei Tage lang mit 100 Grm. von einem Alkohol digerirt, der durch mehrtägiges Verweilen auf gebranntem Kalk und darauf folgende Destillation von allen möglicherweise darin enthaltenen Spuren Kupfers und Eisens befreit worden ist. Man kann nach dem Verf. mit solch einer Lösung noch weniger als $^1/_{20000000}$ Eisen oder Kupfer im Wasser auffinden. (Wildenstein hatte $^1/_{10000000}$ angegeben.)

Wenn man etwa 20 Tropfen der Tinctur mit 200 CC. Wasser vermischt und einen möglichst sorgfältig gereinigten Eisendraht hineintaucht, so sieht man in zwei Minuten eine Farbenveränderung in's Blaue eintreten und einen bläulichen Streifen von dem Metall in der Flüssigkeit sich zu Boden senken. Kupfer verhält sich genau ebenso. Auch im Wasser, welches durch eine gusseiserne Pumpe oder durch eine kupferne Röhre gegangen ist, lassen sich die Metalle mitunter mit der Tinctur nachweisen.

Ueber die Beeinträchtigung der Reaction von Schwefelammonium auf Manganoxydul-Salze durch organische Säuren. How***) hat gefunden, das Oxalsäure, Weinsäure und auch Citronensäure die Fällbarkeit der Manganoxydulsalze durch Schwefelammonium beeinträchtigen können.

Oxalsaures Manganoxydul scheint in verdünnter Salzsäure leichter löslich zu sein, als in verdünnter Schwefelsäure, und daher kommt es zweifelsohne, dass Oxalsäure die Chlorürlösung langsamer oder weniger reichlich fällt, als die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls. Wenn zu Manganchlorürlösung eine verhältnissmässig grosse Menge Oxalsäure, sodann ein Ueberschuss von Ammon und etwas Schwefelammonium hinzugefügt wird, so wird, nach dem Verf., kein Mangansulfür niedergeschlagen, wohl aber erscheinen bald die charakteristischen Nadeln des

*) Journ. de pharm. et de chim. [IV.] Bd. 10, p. 257.

**) Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 9.

***) Chem. News. Bd. 19, p. 137. — Vergl. auch R. Fresenius, Anleit. zur qualit. chem. Analyse. 13. Aufl., p. 139. Bei Vergleichung wird man finden, dass meine Erfahrungen mit denen How's nicht in Allem übereinstimmen. Ich komme demnächst auf den Gegenstand zurück. R. F.

oxalsauren Salzes. Fügt man der Chlorürlösung nacheinander Chlorammonium, oxalsaures Ammon und Schwefelammonium hinzu, so fallen das Sulfür und das oxalsaure Salz zusammen nach kurzer Zeit nieder. Löst man das oxalsaure Salz in verdünnter Salzsäure und fügt man sodann nacheinander Oxalsäure, Ammon und Schwefelammonium hinzu, so entsteht kein Mangansulfür, und beim Stehen bilden sich Krystalle eines oxalsauren Salzes, vielleicht eines Doppelsalzes. Eine Manganchlorürlösung, in welcher man in der Wärme Weinsäure aufgelöst hat, erzeugt mit Ammon und Schwefelammonium keinen Niederschlag, und in gleicher Weise wirkt auch Citronensäure; in beiden Fällen scheidet sich in 24 Stunden keine Manganverbindung ab. Derartige Lösungen schlagen aus Lösungen der Salze der übrigen Metalle der vierten Gruppe sofort oder nach kurzer Zeit die betreffenden Schwefelverbindungen nieder. — Gegen die Schwefelverbindungen der festen Alkalimetalle verhalten sich die mit den genannten organischen Säuren versetzten Manganoxydulsalz-Lösungen nicht in derselben Weise. Citronensäure verhindert zwar auch die Fällung durch Kali und Schwefelkalium, Oxalsäure und Weinsäure jedoch nicht, so dass die vereinte Wirkung dieser Säuren und des Ammons erforderlich zu sein scheint, um das Mangan bei Zusatz von Schwefelammonium in Lösung zu erhalten, weshalb es der Verf. nicht für unmöglich hält, dass die ganze Erscheinung mit der Bildung eines schon von Gerhardt erwähnten Manganammoniums zusammenhängt.

Zur Unterscheidung und Trennung von Nickel und Kobalt bei qualitativen Analysen benutzt F. W. Clarke*) die Thatsache, dass Ferridcyankobalt in Ammon und in Cyankaliumlösung unlöslich ist, während sich Ferridcyannickel darin mit Leichtigkeit auflöst. Der Verf. gibt übrigens dem Ammon als Trennungsmittel den Vorzug, weil es die Auffindung des Nickels in der Lösung mehr erleichtert als das Cyankalium, er versetzt die zu prüfende, schwach saure Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von Salmiak, dessen Gegenwart bewirkt, dass der Kobaltniederschlag in einem dichten Zustande abgeschieden wird, während er ohne denselben mit durch das Filter gehen würde, fällt dann mit Ferridcyankalium und schüttelt stark mit einem grossen Ammonüberschuss. In der vom Ferridcyankobalt abfiltrirten Flüssigkeit wird das Nickel durch Schwefelammonium niedergeschlagen. — Bemerkenswerth ist noch, dass

*) Americ. Journ. of science and arts, Juli 1869, durch Chem. News. Bd. 20, p. 154. — Vergl. auch W. Gintl, diese Zeitschr. Bd. 9, p. 231.

eine vor dem Zumischen der Ferridcyankaliumlösung mit überschüssigem Cyankalium oder mit (sehr viel. Cn) überschüssigem Ammon versetzte Kobaltsalzlösung durch das Reagens nicht mehr gefällt wird.

Löslichkeit des Thalliumjodürs. Die bis jetzt vorliegenden, sehr von einander abweichenden Angaben über die Löslichkeit des Thalliumjodürs sind durch eine neue vermehrt worden, welche Lamy und Des Cloizeaux*) in einer grösseren Abhandlung über die chemischen, optischen und krystallographischen Eigenschaften der Salze des Thalliums gemacht haben. Nach G. Werther**) löst sich das Salz bei 13,5 ⁰ in 20000, bei 23,4 ⁰ in 10000, bei 45 ⁰ in 5400 Th.; nach W. Crookes***) bei 15 ⁰ in 4453 Th.; nach M. Hebberling†) bei 16 bis 17 ⁰ in 11676, bei 100 ⁰ in 804 Th. Wasser. Die Verff. verdampften 6 Kilogr. bei 16 ⁰ gesättigter wässeriger Thalliumjodürlösung und fanden das Salz in 16000 Th. Wasser bei 16 ⁰ löslich. Während ferner Crookes††) zuerst vom Thalliumjodür mittheilte, dass sich dasselbe leicht in einem Ueberschuss von Jodkalium auflöse, bestätigen die Verf. die entgegengesetzte Angabe von Hebberling, wonach Jodkalium die Löslichkeit des Jodürs verringert, indem sie angeben, dass das Salz bei 15 ⁰ in 75000 Th. löslich sei, wenn die Flüssigkeit einen kleinen Theil Jodkalium enthalte.

Zur Trennung des Thalliums vom Antimon. Lamy und Des Cloiseaux†††) erwähnen ein Verhalten des Schwefelthalliums zum Schwefelantimon, welches ihnen bei der Analyse des Thalliumbrechweinsteins (weinsauren Antimonoxyd-Thalliumoxyduls) Schwierigkeiten bereitete. Die beiden Schwefelmetalle bilden nämlich eine Verbindung, in der sie sich durch Schwefelammonium nicht von einander trennen lassen. Die Verf. konnten die Trennung nur dadurch vollziehen, dass sie die Verbindung oxydirten und das Antimon in antimonsaures Antimonoxyd überführten. — Wenn das Thallium als Jodür gefällt wird, reisst es stets eine bemerkbare Menge Antimon mit nieder. Man muss den Niederschlag alsdann mit Schwefelsäure zersetzen, das gebildete schwefelsaure Salz

*) Ann. de chim. et de phys. [IV.] Bd. 17, p. 310.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 91, p. 385.
***) Chem. News. Bd. 9, p. 37.
†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, p. 11.
††) Chem. News. Bd. 6, p. 1.
†††) In der oben citirten Abhandlung p. 344.

auflösen und nach der Neutralisation mit Ammon das Thallium auf's Neue als Jodür fällen.

Ueber eine rasch auszuführende Methode für die Scheidung des Kupfers vom Silber. R. Palm *) benutzte bei der Darstellung von salpetersaurem Silberoxyd aus bucharischen, mehrere Procente Kupfer enthaltenden Silbermünzen, bei welcher es auf möglichst rasche Ausführung ankam, die gewöhnlichsten Utensilien und andere erforderliche Bequemlichkeiten dagegen so gut wie gar nicht vorhanden waren, das verschiedene Verhalten der salpetersauren Salze der beiden Metalle zu concentrirter Salpetersäure, worin das Kupfersalz löslich, das Silbersalz dagegen unlöslich ist, und ist der Ansicht, dass diese Scheidungsmethode auch für andere Fälle einer näheren Berücksichtigung werth erscheint.

Die salpetersaure Lösung der Metalle wird zur Consistenz eines dicken Oeles verdampft und hierauf mit concentrirter salzsäurefreier Salpetersäure vermischt, worauf alles Silbersalz krystallinisch gefällt, das Kupfersalz aber gelöst wird. Der Niederschlag, welcher von adhärirendem Kupfersalz noch einen bläulichen Anstrich hat, wird durch zwei- bis dreimaliges Auswaschen mit concentrirter Salpetersäure ganz weiss und kupferfrei. Die demselben anhängende Säure verdunstet beim Trocknen. Es ist durchaus nothwendig, dass die Lösung der beiden Metalle nur bis zur Oelconsistenz verdampft wird, denn wird sie zur Trockne verdampft, so adhärirt das Kupfersalz dem Silbersalz fester und ist schwieriger von demselben zu entfernen. Je concentrirter die Salpetersäure ist, desto vollständiger wird das Silbersalz ausgefällt, jedoch schon eine Säure von 1,250 spec. Gew. lässt sich benutzen, um beide Metalle vollständig von einander zu trennen. Für je einen Theil concentrirter Metalllösung sind 3 bis 4 Theile Säure zur Scheidung erforderlich.

Ueber eine modificirte Form zur Prüfung auf Arsensäure mit Silberlösung. Nach Ch. E. Avery **) wird der Eintritt dieser Reaction sehr erleichtert und beschleunigt, wenn man der Lösung von Arsensäure in Salpetersäure einige Tropfen einer concentrirten Lösung von essigsauren Alkalien zufügt und dieselbe dann mit ammoniakalischer Silberlösung neutralisirt, während ohne Zusatz des essigsauren Salzes die Auffindung kleiner Mengen von Arsensäure oft dadurch erschwert wird, dass das arsensaure Silberoxyd ausser in Salpetersäure und in Ammon auch in salpetersaurem

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Bd. 8, p. 461.

**) Sillim. americ. Journ. durch Zeitschr. f. Chem. [II.] Bd. 5, p. 406.

Ammon löslich ist. Schwefelsaure, weinsaure und bernsteinsaure Alkalien wirken nicht so günstig, wie die essigsauren. — Eine Form des Versuches, in welcher die Reaction besonders scharf hervortritt, besteht darin, dass man die salpetersaure Lösung der Arsensäure auf frisch bereitetes kohlensaures Silberoxyd giesst, wobei sich das arsensaure Salz von dem weissen Grunde des kohlensauren besonders gut abzeichnet.

Vanadiummetall. Von den Resultaten, welche H. E. Roscoe*) neuerdings bei seinen Untersuchungen über das Vanadium und dessen Verbindungen erhalten hat, theilen wir diejenigen mit, welche sich auf das Verhalten des Metalles selbst beziehen. Man erhält letzteres durch Reduction eines der sauerstofffreien Chloride im Wasserstoffstrom mit oder ohne Natrium. Es ist übrigens äusserst schwierig, das Metall ganz frei von Sauerstoff zu erhalten, weil es dieses Element in der Rothgluth mit der grössten Begierde aufnimmt und deswegen jede Spur von Luft oder Feuchtigkeit bei der Reduction vollständig fern gehalten werden muss, was nicht ganz leicht gelingt, weil bei der zur Reduction erforderlichen langen Zeit — je nach der Menge der Chlorverbindung 40 bis 80 Stunden — ganz unvermeidlich Luft durch Diffusion in die Röhren eindringt und grössere Mengen der ganz wasser- und sauerstofffreien Chloride auch nicht leicht darzustellen sind. Platinröhren dürfen nicht zur Anwendung kommen, weil dieselben in der Rothglühhitze zu porös sind. Andererseits wirkt das Metall stark auf Glas und Porcellan ein, weshalb die Reduction im Platinschiffchen in Porcellanröhren ausgeführt werden muss. In dem Platinschiffchen bleibt schliesslich, wenn durchaus keine Salzsäure mehr entweicht, ein weisslich graues, vollständig chlorfreies Pulver, welches unter dem Mikroskop als eine das Licht stark reflectirende, silberglänzende, krystallinische, metallische Masse erscheint. An der Luft bleibt es selbst bei 100 ^{0} unverändert und mit Wasser kann es befeuchtet und auf 100 ^{0} erhitzt werden, ohne an Gewicht zuzunehmen. Es ist in starker Rothgluth im Wasserstoffgase weder schmelzbar, noch flüchtig, und verbrennt, in Pulverform in eine Flamme geworfen, unter sehr glänzendem Funkensprühen. Rasch im Sauerstoffgase erhitzt verbrennt es zu Vanadinsäure, bei langsamem Erhitzen an der Luft erzeugt es unter Erglühen braunes Oxyd (vielleicht V_2O), dann absorbirt es von Neuem Sauerstoff und geht unter abermaligem Erglühen zuerst in das schwarze Trioxyd, dann in das blaue Tetroxyd und zuletzt in die Säure über. Das spec.

*) Proceed. of the royal soc. Bd. 18, p. 37.

Gew. des Metalls ist bei 15 ^{0} = 5,5. Es ist unlöslich in Salzsäure, selbst in heisser, löslich zu einer gelben Flüssigkeit beim Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure, langsam unter Wasserstoffentwickelung löslich in Flusssäure; Salpetersäure von jeder Concentration wirkt sehr heftig darauf ein und erzeugt eine blaue Lösung. Beim Schmelzen des Metalls mit Natronhydrat entsteht, unter Wasserstoffgasentwickelung, vanadinsaures Natron. Im Chlorgasstrome verbrennt es zu Tetrachlorid; beim Erhitzen in einem Strome von Stickstoff geht es in Einfach-Stickstoffvanadium über.

Ueber die Bestimmung der Titansäure. D. Forbes*) hat Mittheilungen über Methoden zur Bestimmung der Titansäure gemacht, welche sich übrigens in vielen Puncten an die allgemein üblichen Methoden ziemlich eng anschliessen.

Wenn die Titansäure in Silicaten zu bestimmen ist, so fällt der Verf. den nach Abscheidung der Kieselsäure in Lösung gegangenen Theil derselben, der oft 40 p. C. der ganzen Menge beträgt, mit Ammon, löst den ausserdem noch Eisenoxyd und Thonerde enthaltenden Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt annähernd mit Natronlauge, fügt wieder einige Tropfen Salpetersäure hinzu, verdünnt mit vielem Wasser und kocht einige Zeit. Die Salpetersäure soll verhindern, dass nicht mehr als höchstens eine Spur Eisen niederfällt. — Um den bei der Kieselsäure zurückgebliebenen Theil der Titansäure zu lösen, kocht der Verf. das Gemenge einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel, giesst den Tiegelinhalt nach dem Erkalten rasch in eine grosse Menge kalten Wassers, um eine erhebliche Temperaturerhöhung zu vermeiden, filtrirt die Kieselsäure ab, neutralisirt die grösste Menge der Säure mit Natron und schlägt die Titansäure durch Kochen nieder. Marignac hat angegeben, dass eine Verdünnung der Schwefelsäure mit dem 5- bis 6fachen Wasservolumen zur Fällung der Titansäure durch Kochen ausreicht, allein nach dem Verf. ist die Fällung sicherer, wenn man vorher die meiste Säure neutralisirt. — Um die Titansäure vollständig mit einem Male abzuscheiden, verfährt der Verf. auch in der Weise, dass er das in ein unfühlbares Pulver verwandelte Mineral in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem sehr dünnen Brei anrührt, das Gemenge während mehrerer Stunden in einer Temperatur erhält, in welcher schon Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, aber noch kein Sieden eintritt, das zum Verspritzen Veranlassung geben würde. Die erkaltete Masse

*) Chem. News. Bd. 19, p. 3.

wird dann in der angegebenen Weise mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat nach annäherndem Neutralisiren und, wenn viel Eisen vorhanden ist, nach Zusatz von etwas Salpetersäure zum Sieden erhitzt, zur Abscheidung der Titansäure, welche dann noch zur Befreiung von etwas gewöhnlich darin enthaltener Schwefelsäure mit kohlensarem Ammon geglüht wird. Besitzt die Titansäure eine dunklere Farbe, so ist Eisen mit niedergefallen; sie muss alsdann durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien wieder in Lösung gebracht und nach Zusatz von Salpetersäure aus der Lösung durch Kochen auf's Neue niedergeschlagen werden. Einen beim Erhitzen mit Schwefelsäure gebliebenen Rückstand schliesst der Verf. durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien auf und das alsdann nach der Abscheidung der Kieselsäure erhaltene Filtrat vereinigt er mit der Flüssigkeit, aus welcher die Titansäure durch Kochen gefällt worden ist.

Verf. meint, bei der Untersuchung von Eisensorten nehme man gewöhnlich an, dass das Titan in dem Rückstande enthalten sei, welcher beim Behandeln mit Säuren zurückbleibt.*) Nach dem Verf. enthält aber auch die entstandene Lösung beträchtliche Titansäuremengen; letztere bestimmt er, indem er soviel Ammon zufügt, dass ein geringer, bleibender Eisenoxydniederschlag entsteht, welcher Phosphorsäure und alle Titansäure enthält. Zur Abscheidung der letzteren wird der Niederschlag, wie oben angegeben, in Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung nach dem Verdünnen und dem Neutralisiren des grössten Theils der Säure zum Sieden erhitzt.

Zur Trennung der Titansäure vom Eisen und von der Zirkonerde. G. Streit und B. Franz**) empfanden bei der Verarbeitung sehr grosser Mengen von Titan enthaltenden Mineralien (unter anderen $^1/_2$ Ctr. Rutil) das Bedürfniss nach einer neuen einfachen Methode für die Darstellung reiner, namentlich eisenfreier Titansäure, da die bislang bekannten Methoden für die Verarbeitung so grosser Mengen von Rohmaterial, theils ihrer Umständlichkeit wegen, theils wegen der Kostspieligkeit der Reagentien, die sie erfordern (z. B. Flusssäure), wenig geeignet erscheinen. Die Verff. haben in der That eine solche Methode aufgefunden, welche auch bei analytischen Versuchen Anwendung finden kann. Dieselbe beruht auf der Fähigkeit der Essigsäure die Neigung der Titansäure aufzuheben, wenn sie durch Kochen aus Eisenoxyd enthaltenden Lösungen gefällt wird, von letzterem mit niederzureissen.

---

*) Dass diese Annahme nicht die gewöhnliche, sondern einfach eine irrige wäre, ergibt sich unter Anderem aus meiner Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 826. R. F.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 108, p. 65.

Um aus einer Eisenoxyd und auch Eisenoxydul enthaltenden salzsauren Lösung (erhalten durch Schmelzen von Rutil mit kohlensaurem Kali, Auswaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in roher Salzsäure, Behandeln mit Schwefelwasserstoff etc. etc.) die Titansäure zu fällen, versetzen die Verf. dieselbe mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ ihres Volumens Essigsäure vom spec. Gew. 1,038 und mit $^1/_3$ des Volumens verdünnter Schwefelsäure, welche auf 1 Vol. Schwefelsäure 5 Vol. Wasser enthält. Nach 8 bis 10stündigem Kochen constatirten die Verf. bei ihren Arbeiten die vollständige Fällung der Titansäure in einer Probe mit Zink oder mit schwefligsaurem Natron. — Auf diese Weise gefällte Titansäure ist weiss und absolut eisenfrei, dabei ist der Niederschlag pulverig, so dass er sich leicht absetzt und durch Decantiren gewaschen werden kann. Fängt er an, sich schwer abzusetzen, so ist das ein Zeichen seiner Reinheit. Versucht man Titansäure zu filtriren, so geht sie, sobald sie anfängt reiner zu werden, milchigt durch's Filter, gegen welchen Uebelstand die Verf. ausser den bekannten Mitteln die Essigsäure ebenfalls empfehlen.

Die Verf. sind der Ansicht, dass der meistens beobachtete Eisengehalt von durch Kochen gefällter Titansäure auf der Bildung eines sehr sauren, je nach dem Verhältniss der Stoffe und nach den Concentrationsgraden übrigens verschieden zusammengesetzten Eisentitanats beruhe, dessen Entstehung bei Gegenwart von Essigsäure verhindert werde. Wie die Essigsäure wirken in dieser Beziehung auch noch andere organische Substanzen, namentlich Weinsäure, Ameisensäure, Citronensäure und Oxalsäure, und tritt dabei ein Unterschied zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren nicht auf.

Da eine sehr verdünnte Eisenoxydlösung auf genügenden Zuckerzusatz durch Ammon nicht gefällt wird, so versuchten die Verf. auch die Anwendung von Zucker, jedoch mit negativem Resultate. Selbst bei mehr als hundertfacher Verdünnung wurde durch Kochen eisenhaltige Titansäure gefällt. Wird jedoch noch stärker verdünnt, so fällt auf Zusatz von Ammon eine genügend eisenfreie Titansäure nieder, falls alles Eisen als Oxydsalz vorliegt.

Auch für die Bestimmung der Titansänre in Zirkonerde enthaltenden Flüssigkeiten empfehlen die Verf. ihr Verfahren. Als die beste der für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden bezeichnen sie die von F. Pisani*),

*) Compt. rend. Bd. 59, p. 289. — Diese Zeitschr. Bd. 4, p. 419.

der die Titansäure zu Sesquioxyd reducirt und dieses mit Chamäleonlösung titrirt; allein auch hierbei können Fehler bis zu 5 p. C. vorkommen.

Die Verfasser kochten eine schwefelsaure Titansäurelösung, welche 4,23 Grm. Titansäure, 0,188 Grm. Eisenoxydul, 0,062 Grm. Eisenoxyd und 0,613 Grm. Zirkonerde enthielt, unter Zusatz eines etwa gleich grossen Volums Essigsäure, worauf alle Titansäure niederfiel, während alles Zirkon und Eisen gelöst blieb. Die abfiltrirte Titansäure gab nämlich nach dem Trocknen und Glühen 4,212 Grm. Titansäure, also 0,018 Grm., d. h. etwas mehr als 0,1 p. C. zu wenig. Im Filtrate wurden Zirkonerde und Eisen mit Ammon gefällt; der Niederschlag hatte nach dem Glühen ein Gewicht von 0.896 Grm. Das Eisen der Lösung, als Oxyd berechnet, betrug 0,271 Grm., wonach für Zirkonerde 0,625 Grm., d. h. 0,012 Grm. oder 1,59 p. C. zu viel erhalten wurden. Wären Eisen und Zirkonerde im Niederschlage zu bestimmen, so würde man den Betrag des ersteren maassanalytisch ausmitteln. Ganz besonders heben die Verf. hervor, dass man nur mit schwefelsauren Lösungen arbeiten dürfe, weil mit Sicherheit nur aus solchen durch Kochen alle Titansäure gefällt wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber das Verhalten des Narceïns gegen Jod. W. Stein *) hat, wie früher schon Winkler und Pelletier, beobachtet, dass die Verbindung des Narceïns mit Kaliumzinkjodid ebenso wie das Narceïn selbst im festen Zustande durch Jod blau gefärbt wird. Alles was die Narceïnkrystalle löst, hebt die Färbung auf, Chloroform entzieht den Krystallen das Jod ebensowenig, wie der Jodstärke, mit der die Erscheinung überhaupt grosse Analogien zeigt, z. B. auch darin, dass sehr wenig Jod nur violett färbt. — Kein anderes Opiumalkaloïd (Meta- und Pseudomorphin standen nicht zu Gebote) verhält sich in diesem Punkte dem Narceïn

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 106, p. 310.

ähnlich; eine verdünnte Jodlösung ist daher ein ausgezeichnetes Reagens auf **festes** Narceïn. Wenn nun Dragendorff in seiner «Gerichtlich-chemischen Ermittelung der Gifte» p. 235 anführt, dass das Narceïn mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen braunen Niederschlag liefere, so steht diess nur scheinbar im Widerspruch mit dem soeben besprochenen Verhalten. Denn wenn man den braunen Niederschlag auf ein Filter bringt und mit Wasser auswäscht oder in einem Porcellanschälchen mit Wasser verdünnt, oder das freie Jod mit Ammon vorsichtig (ein Ueberschuss lösst Alles) bindet, so wird er blau, wenn auch die Farbe nicht immer ganz rein erscheint. Die Färbung lässt sich bei trockenem Narceïn auch erkennen, wenn es mit anderen mehr oder weniger gefärbten Stoffen gemischt ist, und sie lässt sich selbst, was noch werthvoller ist, zu seiner Erkennung benutzen, wenn es sich in Auflösung befindet. Zu dem Ende braucht man die Lösung nur mit Kaliumzinkjodid und einem Tropfen Jodlösung zu versetzen. Bei einer Verdünnung von 1 Narceïn : 2500 Wasser wird die Erscheinung nach einiger Zeit noch hervortreten, wenn man etwas Aether mit der Flüssigkeit schüttelt. Diese Verdünnung scheint aber die Grenze zu bilden.

Deutsches und englisches Aconitin. In England wird das Aconitin aus den Knollen von Aconitum ferox. Wall., in Deutschland aus den Knollen von Aconitum Napellus L. dargestellt. Hübschmann*) constatirte folgende Verschiedenheiten. Das deutsche Aconitin löst sich in 2 Th. Aether, 2,6 Th. Chloroform und 4,25 Th. Alkohol. Jede dieser Auflösungen hinterlässt nach dem Verdunsten eine amorphe farblose Masse, weder von glasiger noch von krystallinischer Beschaffenheit. In der Kälte geht es unter Benzin in harzähnliche Tröpfchen über und löst sich endlich auf. In der Wärme findet die Lösung sofort statt. Mit kochendem Wasser erweicht es sich und ist nach dem Erkalten hart und brüchig. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und nach Zusatz von etwas Kalisalpeter findet keine auffallende Farbenreaction statt.

Das englische Präparat bildet dagegen ein feines, schmutzig weisses Pulver, wenig löslich in Aether, von dem 100 Th. in der Wärme einen Theil des Aconitins bis auf einen bräunlichen Rückstand lösen. Der Aether lässt später weisse Kryställchen fallen. Es ist ferner in 250 Th. Chloroform, sowie in 20 Th. kochendem Weingeist löslich und diese Lösungen hinterlassen nach dem Verdunsten kleine Kryställchen. In der

*) Pharm. Centralhalle 1869, p. 98.

Kälte löst sich das englische nicht in Benzin, es bleibt darin pulverig und erscheint nur dunkler. In der Wärme findet Lösung statt, es scheidet sich aber dann beim Erkalten theils in Krystallen, theils amorph ab. Mit Schwefelsäure färbt es sich nicht, auch nicht nach Zusatz von Kalisalpeter.

Zersetzung der Oxalsäure in wässeriger Lösung. Giov. Bizio*) hat die Beobachtung gemacht, dass verdünnte Lösungen von Oxalsäure keineswegs, wie man früher annahm, ihren Titer unverändert behalten, was bei einer Normallösung allerdings jahrelang der Fall ist. Löst man 0,4 Grm. Oxalsäure in 1 Liter Wasser, so verschwindet die Säure nach kürzerer oder längerer Zeit ganz. Die Zersetzung erfolgt sehr langsam, und um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist. Bei einem im Winter begonnenen Versuch verflossen 8 Monate bis die Lösung jede Spur einer sauren Reaction verloren hatte, während bei einer Temperatur von 25—31 ° C. ein Monat zur vollständigen Zersetzung genügte. Wenn die Lösung concentrirter ist, tritt die Zersetzung nicht ein. Bei einem vergleichenden Versuche, bei welchem 0,5 Grm. Oxalsäure in 1 Liter Wasser gelöst waren, zeigte die Lösung noch nach 4 Monaten sehr saure Reaction, während bei einer gleichzeitig mit 0,4 Grm. bereiteten Lösung dieselbe längst verschwunden war. Die Oxalsäure wird bei dieser Zersetzung durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt. — Auch ich habe die Beobachtung gemacht, dass $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure-Lösung ihren Titer nicht hält. Die Zersetzung geht unter Pilzvegetationen von Statten und kann vollständig verhindert werden, wenn man die fertige Lösung in fest verschlossenen Gläsern etwa $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade auf 60—70 ° C. erwärmt (N).

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber einen neuen Gasofen zur Elementaranalyse. Dr. C. Glaser**) hat unter Mitwirkung von Kekulé einen neuen Gasofen nach dem bereits im 8. Bande dieser Zeitschrift, p. 200, beschriebenen J. Donny'schen Princip construirt.

Mit Hülfe des in Fig. 2, Taf. V. gezeichneten Durchschnittes und der perspectivischen Ansicht Fig. 3 ist die Anordnung der einzelnen Theile des Apparates leicht zu übersehen.

*) Zeitschr. f. Chem. Bd. 13, p. 52.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementbd. 7, p. 213.

Zwei eiserne Träger, die auf einer eisernen Platte zu Enden einer Anzahl Gasbrenner angeschraubt sind, tragen zwei parallellaufende, unter sich verbundene Eisenschienen; senkrecht über diesen sind zwei Eisendrähte in die Träger eingezogen. Die oben und unten mit Rinnen versehenen Thonplatten können leicht zwischen Schiene und Draht eingezogen werden und dienen als Träger für die Eisenstücke, welche die Rinne zur Aufnahme für das Verbrennungsrohr bilden. Die durchlöcherten Thondeckel concentriren durch ihre eigenthümliche Form die Hitze auf das inliegende Glasrohr.

Bei Ausführung von gewöhnlichen Verbrennungen stösst man nicht alle Eisenkerne dicht an einander, weil der Eisenkanal sonst die Wärme zu leicht leiten würde; sondern isolirt an der Stelle, an welcher sich die Mischung mit der Substanz befindet, zwei oder drei dieser Kanalstückchen durch kleine Zwischenräume von den übrigen. In dem Maasse, als die Verbrennung fortschreitet, kann man mittelst einer Zange diese isolirten Eisenstücke leicht an die anderen anschieben, wenn man mit einer Hand die in einer Rinne von Drahtnetz befindliche Verbrennungsröhre festhält.

Ganz vorzüglich eignet sich dieser Ofen zu Analysen im Sauerstoffstrome, von welchen man eine Anzahl von Operationen in demselben Glasrohre ausführen will. Durch die gleichmässige Art der Erhitzung und Abkühlung conserviren sich nämlich die Verbrennungsröhren sehr gut. Herr Prof. Ritthausen, der sich eines solchen Gasofens seit längerer Zeit zu seiner Zufriedenheit bedient, konnte in einem und demselben Glasrohr 60 Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen vornehmen. Das Glasrohr hatte dabei seine Form kaum geändert, war aber durch Uebergang in den krystallinischen Zustand (Réaumur'sches Porcellan) undurchsichtig geworden.

Verbrennungen im Sauerstoffstrome, die, wenn irgend anwendbar, jeder anderen Methode, sowohl wegen der bequemeren Ausführung, als wegen der schärferen Resultate, vorzuziehen sind, führe man folgendermaassen aus:

Die an beiden Enden offene böhmische Glasröhre Fig. 4 ist von a bis b mit oxydirten Kupferspähnen und gekörntem Kupferoxyd angefüllt, welche an beiden Enden durch Stopfen vom Kupferdrahtnetz gehalten werden. Bei der Analyse von Substanzen, die Chlor, Brom oder Stickstoff enthalten, wird eine metallische Kupferspirale (zusammengerolltes

Kupferdrahtnetz)*) in den Theil b c eingeschoben; andernfalls ersetzt man dieselbe durch eine oxydirte solche Spirale. Der Theil a d enthält die Substanz im Platinschiffchen; in d e wird endlich eine metallische Kupferspirale eingeführt. Durch Kautschukstopfen wird nun der vordere Theil mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, der hintere Theil steht mittelst einer in derselben Weise eingesetzten Glasröhre mit dem Trockenapparate und den Gasometern in Verbindung.

Vor Ausführung einer Analyse heizt man die Röhre im Verbrennungsofen an und lässt dann im trockenen Luftstrome erkalten. Die Substanz wird hierauf im Platinschiffchen eingeführt und der vordere Theil der Röhre mit den gewogenen Absorptionsapparaten in Verbindung gebracht. Das Kalischutzrohr des Liebig'schen Kohlensäureapparates communicirt mit einem Aspirator**). Nachdem der Glashahn des Trockenapparates geschlossen ist, wird der Hahn des Aspirators geöffnet und der vordere Theil des Verbrennungsrohres, sowie die Kupferspirale am hinteren Ende zum schwachen Rothglühen erhitzt; hierauf öffnet man den Hahn des Trockenapparates und lässt einen sehr langsamen Sauerstoffstrom eintreten, der indess vollkommen von der Kupferspirale in d e aufgenommen wird und blos verhindern soll, dass Verbrennungsproducte in diesen Theil der Röhre gelangen. Aus dem Verbrennungsofen sind an der Stelle, an welcher sich die Substanz befindet, drei der Eisenstücke herausgenommen und dafür eine Rinne aus Drahtnetz in den Kanal eingelegt, in welchem die Glasröhre eingebettet liegt. Die Erhitzung der Substanz geschieht nun je nach dem Grade der Flüchtigkeit entweder direkt oder durch strahlende Wärme, wobei die Temperatur durch Auflegen oder Abnehmen der Deckel leicht regulirt werden kann. Wenn sich zuletzt blos noch Kohle im Platinschiffchen befindet, lässt man die Kupferspirale erkalten

---

*) Derartige Kupferspiralen empfehlen sich ausserordentlich durch ihre grosse Oberfläche bei compendiöser Form. Sie bleiben auch nach langem Gebrauche immer porös und lassen sich leicht in die Verbrennungsröhre aus- und einschieben.

**) Piria beschrieb schon vor Jahren einen solchen Aspirator, der den Druck aufheben soll, welcher im Verbrennungsrohre durch den angehängten Kaliapparat verursacht wird. Eine tubulirte Glasglocke, in deren Tubulus eine Glasröhre mit Hahn eingesetzt ist, steht in einer mit Wasser gefüllten Schale. Bei geöffnetem Hahne saugt man das Wasser so hoch in die Glocke herauf, dass die Niveaudifferenz 12 bis 15 Cm. beträgt. Verf. wendet bei allen Verbrennungen diesen einfachen und bequemen Apparat an.

und einen stärkeren Sauerstoffstrom eintreten, der die Verbrennung vollendet und das reducirte Kupfer wieder in Oxyd verwandelt; diese Oxydation wird vollendet im Luftstrome, die Gashähne ausgedreht und die Absorptionsapparate abgenommen. nachdem vorerst die Communication mit dem Aspirator unterbrochen ist. Dass bei einiger Vorsicht auch sehr stickstoffreiche oder chlorhaltige Substanzen nach dieser Methode verbrannt werden können, zeigen die folgenden Beleganalysen einiger schwer verbrennbarer Substanzen.

1. Analyse des *Diacetenylphenyls*, $C_{16}H_{10}$:

	berechnet	gefunden
C_{16}	95,05	94,79
H_{10}	4,95	4,92
	100,00	99,71.

2. Analyse des *salpetersauren Nitrohydrins*, $C_2H_4N_2O_5$:

	berechnet	gefunden	
C_2	17,64	17,88	17,66
H_4	2,94	3,21	3,02
N_2	20,58	—	—
O_5	58,84	—	—
	100,00.		

3. Analyse von *β Chlorstyrol*, C_8H_7Cl:

	berechnet	gefunden	
C_8	69,30	68,93	68,92
H_7	5,06	5,09	5,08
Cl	25,64	—	—
	100,00.		

Schliesslich noch die Bemerkung, dass von der bekannten Utensilienhandlung des Herrn Dr. L. C. Marquart in Bonn der beschriebene Verbrennungsapparat mit allen dazu nöthigen Requisiten in ausgezeichneter Qualität geliefert wird.

b. *Bestimmung näherer Bestandtheile.*

Neue Methode zur Bestimmung des Traubenzuckers. Die Thatsache, dass eine alkalische Lösung von Cyanquecksilber durch Traubenzucker, nicht aber durch Rohrzucker, in der Siedehitze vollständig zu metallischem Quecksilber reducirt wird, hat K. Knapp*) auf Veranlassung von Liebig zur quantitativen Bestimmung jenes Zuckers benutzt.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 154, p. 252.

Man löst 10 Grm. reines trocknes Cyanquecksilber in Wasser, setzt 100 CC. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. zu und verdünnt zu 1000 CC.

Käuflicher Traubenzucker wird erst bei 100⁰ getrocknet, dann durch langes Kochen absoluter Alkohol damit gesättigt und die Krystalle, die sich beim Erkalten ausscheiden, zur Titerstellung verwandt. — Durch eine Reihe von Versuchen wurde ermittelt, dass 400 Milligrm. Cyanquecksilber durch 100 Milligrm. wasserfreien Traubenzucker in alkalischer Lösung beim Sieden reducirt werden. Man bringt 40 CC. der Cyanquecksilberlösung in einer Porcellanschale zum Sieden und lässt die etwa halbprocentige Zuckerlösung zufliessen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. In der verbrauchten Zuckerlösung hat man einen Gehalt von 100 Milligrm. Traubenzucker zu berechnen. — Beim Zugiessen der Zuckerlösung zur kochenden alkalischen Cyanquecksilberlösung wird die Mischung sogleich trüber, sie klärt sich aber zu Ende der Operation und wird etwas gelblich. Zur Beurtheilung des Verlaufs der Operation bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Stück feinstes schwedisches Filtrirpapier, welches ein Bechergläschen verschliesst, in dem sich etwas stärkstes Schwefelammonium befindet. So lange noch Cyanquecksilber in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Flecken, und das Ende der Operation wird angezeigt, wenn ein solcher Flecken sich nicht mehr zeigt. Sehr viel schärfer zeigt sich dieser Punkt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen schwedisches Papier bringt und dann mit einem Glasstabe oder Tropfgläschen einen Schwefelammoniumtropfen dicht über den Flecken etwa $^1/_2$ Minute hält. Zu Anfang wird der ganze Flecken braun, aber gegen das Ende bildet sich nur an seinem Rande ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur deutlich erkannt werden kann, wenn man den transparenten Flecken gegen ein helles Fenster betrachtet. Der transparente Flecken bleibt durch Schwefelammoniumdampf zuletzt völlig unverändert und mit einiger Uebung kann man leicht bis auf $^1/_{10}$ CC. der halbprocentigen Traubenzuckerlösung genau titriren.

Lässt man am Ende den Flecken trocknen, so zeigt sich immer noch ein hellbrauner Ring von Schwefelquecksilber, indem in der Lösung stets eine Spur ebensowohl von Traubenzucker, wie von Cyanquecksilber bleibt, die erst durch einen Ueberschuss des einen oder anderen entfernt wird. Der Genauigkeit der Probe thut diess keinen Eintrag, wenn man nur die Färbung des frischen Fleckens als maassgebend annimmt.

Vor der Fehling'schen Methode hat die eben beschriebene nach

Knapp keine nennenswerthen Vorzüge, steht ihr aber an Genauigkeit auch nicht nach.

Ueber die Aequivalentbestimmung des Albumins. Schwarzenbach*) benutzte bekanntlich zur Aequivalentbestimmung des Albumins etc. die Niederschläge, welche Kaliumplatincyanür in den mit Essigsäure schwach sauer gemachten Lösungen dieser Substanzen bewirkt. Schwarzenbach fand in den Albuminverbindungen im Mittel 5,697 % Platin, während Diakonow**) bei seinen später ausgeführten Analysen, nach längerem Auswaschen des Niederschlags, einen viel geringeren Platingehalt erhielt. In Folge dessen stellte A. Fuchs neue Versuche an. Eine filtrirte und angesäuerte Hühnereiweisslösung wurde mit Kaliumplatincyanür im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag auf dem Filter gewaschen, getrocknet und verbrannt. Bei drei Versuchen wurden im Mittel 3,19 % Platin gefunden. Bei einem zweiten, bei dem das Albumin im Ueberschuss war, enthielt der Niederschlag 4,437 % Platin, und bei einem dritten, bei dem ein Ueberschuss sowohl von Albumin als von Platinsalz vermieden wurde, gab der Niederschlag im Mittel von drei Bestimmungen 4,65 % Platin. Wurde eine Verbindung weniger lange ausgewaschen, so erhielt Fuchs 5,70 bis 5,858 % Platin, Zahlen, die sich den von Schwarzenbach erhaltenen sehr nähern. Wurde dagegen wochenlang zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter ausgewaschen, so enthielt die Verbindung nur 0,829 % Platin. Aehnliche Resultate erhielt der Verfasser mit der lange ausgewaschenen Caseïnverbindung. Bei 100° getrocknet, gab eine Probe 4,924 % Platin, eine andere 3,422 % und eine dritte 1,491 % anstatt 11 %, wie Schwarzenbach gefunden hatte. Hieraus geht also hervor, dass die durch Kaliumplatincyanür mit den Albuminkörpern gebildeten Niederschläge wenig feste, durch Wasser zersetzbare und in der Zusammensetzung variirende Verbindungen sind.

Aber auch mit der Silberverbindung des Albumins, die Lieberkühn zur Aequivalentbestimmung benutzte, bekam Fuchs keine mit den Angaben des letzteren stimmenden Zahlen. Die mit Silbersalpeter in der Eiweisslösung gebildeten, bei 100° getrockneten Niederschläge gaben im Mittel von 7 nahe übereinstimmenden Versuchen 3,287 % Silber, also nahezu die Hälfte von der von Lieberkühn gefundenen Menge = 6,56.

*) Diese Zeitschr. Bd. 4, p. 135. Bd. 7, p. 277.

**) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 278.

Schliesslich machte Fuchs auch Versuche mit der Verbindung, die durch Fällung der angesäuerten Eiweisslösung durch Platinchlorid gebildet wird und die Commaille*) zur Aequivalentbestimmung des Albumins benutzte. Der durch Decantiren und nachher auf dem Filter ausgewaschene, bei 100⁰ getrocknete Niederschlag gab im Mittel von 7 Bestimmungen 7,95 % Platin. Ein Niederschlag von anderer Bereitung gab im Mittel von 6 Bestimmungen 8,77 % Platin; derselbe bei 50⁰ getrocknet 7,6 % Platin. Das Mittel von diesen drei Bestimmungen ist 8,10, eine Zahl, die mit der von Commaille gefundenen 8,02 gut stimmt. Fuchs hält daher die Platinverbindung des Albumins für am geeignetsten zur Bestimmung des Albuminaequivalents.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser. H. Fleck**) hat, ausgehend von der Annahme, dass im Brunnenwasser die Salpetersäure hauptsächlich an Kalk und Magnesia, in den seltensten Fällen an Alkalien gebunden sei, eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure beschrieben, welche auf der Thatsache beruht, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, mit einer solchen von salpetersaurem Kalk gemengt, die Bildung von Gyps und Kalisalpeter bedingt und dass letzterer nach Verdampfung seiner Lösung beim Glühen mit organischen Körpern in kohlensaures Kali übergeht, welches maassanalytisch bestimmt werden kann.

Der Verfasser verdampft 1 Liter des Wassers auf nahezu 30 CC. in einem geräumigen Porcellantiegel, dessen Wandungen durch Flusssäure

*) Moniteur scientif. October 1866.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 108, p. 53.

möglichst glasurfrei gemacht worden sind, trennt den abgeschiedenen kohlensauren Kalk und etwaige andere Rückstände durch Filtration, wäscht gut aus und verdampft die gesammte Flüssigkeit in demselben Porcellantiegel, der vorher gedient hatte, unter Zusatz von doppelt so viel schwefelsaurem Kali, als das Gewicht des durch einen besonderen Versuch ausgemittelten Verdampfungsrückstandes von 1 Liter Wasser beträgt, und von einer diesem Gewichte gleichen Menge Kandiszucker vollständig zur Trockne. Der Tiegelinhalt wird hierauf in etwas geneigter Lage zum Glühen gebracht und der gewöhnlich noch schwärzlich gefärbte, Zuckerkohle enthaltende Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Ammon befeuchtet und wiederholt geglüht, wodurch gleichzeitig etwa erzeugte Mengen von Schwefelkalium wieder oxydirt werden. Beim Glühen des Gemisches von Salzrückstand und Zucker findet die Zersetzung ohne Sprühen und nach Art eines pyrophorischen Verglimmens statt.

Hat der Glührückstand eine weisse oder schwach graue Färbung angenommen, so wird derselbe im Tiegel mit einem bestimmten überschüssigen Volumen von Normalsalpetersäure übergossen, einige Minuten auf 50^0 erwärmt sich selbst überlassen und die Salpetersäure durch Normalnatronlauge zurücktitrirt. Die durch letztere Lösung nicht angezeigte Säure entspricht unmittelbar der in dem untersuchten Brunnenwasser enthalten gewesenen Salpetersäure.

Waren in dem Brunnenwasser nur Kalksalze enthalten, so sind die im Verlaufe der beschriebenen Versuche auftretenden Umsetzungserscheinungen ohne Einfluss auf das Resultat derselben, denn selbst wenn sich auch das gebildete kohlensaure Kali in dem geglühten Rückstande mit einem Theile des Gypses wieder zu schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Kalk umsetzte, so würde die Menge des letzteren stets einer äquivalenten Menge ursprünglich vorhanden gewesener Salpetersäure entsprechen. Anders verhält es sich dagegen mit den Magnesiasalzen, von denen bekannt ist, dass sich dieselben mit Kalisalzlösungen nicht immer in derselben Weise wie die Kalksalze umsetzen. Salpetersaure Magnesia, welche sich mit schwefelsaurem Kali nicht umsetzt, kann natürlich keinen nachtheiligen Einfluss auf das Resultat liefern, allein Bittersalz und Kochsalz, in Lösung zusammen verdampft, wandeln sich, wie Wöhler zuerst nachgewiesen, in Chlormagnesium und Glaubersalz um, von denen ersteres beim Abdampfen und Glühen Magnesia liefert. Letztere müsste aber von entschiedenem Einfluss auf die Methode sein.

Verfasser suchte daher zunächst festzustellen, wie sich eine Auflösung von Chlormagnesium, bei Anwesenheit äquivalenter Mengen schwefelsauren Kalis abgedampft, verhält und welche Eigenschaften der Glührückstand besitzt. Zu dem Zwecke verdampfte er eine Lösung von 0,5 Grm. Chlormagnesium unter Zusatz einer Lösung der äquivalenten Menge, 0,918 Grm., schwefelsauren Kalis zur Trockne, glühte, übergoss nach dem Glühen mit 10 CC. seiner Normalsalpetersäure, welche 0,540 Grm. wasserfreie Säure enthielten, erwärmte auf 50⁰ und titrirte. Die Normalnatronlauge sättigte in 100 CC. 3,375 Grm. wasserfreie Säure; von derselben waren 15,8 CC. zur Neutralisation erforderlich, 0,533 Grm. wasserfreier Salpetersäure entsprechend; bei einem zweiten, in ganz gleicher Weise ausgeführten Versuch wurden 15,7 CC. Natronlauge, 0,530 Grm. wasserfreier Säure entsprechend, verbraucht. Hiernach ergab sich ein Verlust bei dem ersten Versuch von 0,007, bei dem zweiten von 0,010 Grm. Salpetersäure, ein Beweis, dass ein, wenn auch kleiner Antheil Chlormagnesiums bei Anwesenheit von schwefelsaurem Kali beim Abdampfen und Glühen zersetzt worden war. Da jedoch der Verlust an Salpetersäure im Vergleich mit der angewandten Menge Chlormagnesiums gering war, so folgte, dass die Anwesenheit des schwefelsauren Kalis die Neigung des Chlormagnesiums sich zu zersetzen, bedeutend verringert hatte, weshalb der Verfasser den Versuch mit derselben Menge Chlormagnesium, aber der doppelten Menge des schwefelsauren Kalis wiederholte, und hierbei ergab sich denn auch in zwei Versuchen der Beweis, dass Chlormagnesium, mit einem derartigen Ueberschuss von schwefelsaurem Kali abgedampft und mit der Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Berzelius'schen Lampe geglüht, nicht zersetzt wird, was der Verfasser dadurch erklärt, dass er die Bildung von Doppelsalzen durch getheilte Umsetzung der ursprünglichen Salze annimmt, in welchen Doppelsalzen die Magnesiasalze dem Einfluss höherer Temperatur grösseren Widerstand leisten; wenigstens fand er, als er einen durch Verdampfen einer Lösung von Chlormagnesium mit dem doppelten Aequivalent an schwefelsaurem Kali erhaltenen Rückstand nach dem Glühen mit 80procentigem Alkohol behandelte, in letzterem sowohl Chlormagnesium als auch Chlorkalium.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von organischen Substanzen. Das bekannte Verfahren von Th. Schlösing*)

*) Annal. de chim. [III.] Bd. 40, p. 479. — Vgl. auch Fresenius, diese Zeitschr. Bd. 1, p. 38.

zur Bestimmung der Salpetersäure, welches auch bei Gegenwart organischer Substanzen sehr gute Resultate liefert und darin besteht, dass man die Lösung des zu untersuchenden Körpers in angemessener Weise mit Eisenchlorür und Salzsäure erhitzt, das entwickelte Stickoxyd in einer theils mit Kalkmilch, theils mit Quecksilber angefüllten Glasglocke aufsammelt, aus derselben in ein anderes Gefäss überführt, in letzterem mit Wasser und Sauerstoff zusammenbringt und schliesslich die entstandene Salpetersäure bestimmt, hat F. Schulze, wie H. Wulfert *) referirt, in der Weise vereinfacht, dass er das aufgesammelte Stickoxyd seinem Volumen nach direct misst und daraus die Menge der Salpetersäure berechnet. Schlösing hatte eine solche Messung nicht für zulässig erachtet, weil er besorgte, dass bei der Reaction des Eisenchlorürs und der Salpetersäure auf organische Stoffe Gase entwickelt werden könnten, welche der Kalk in der Glocke nicht absorbirt, und weil die Absorption des Stickoxydgases mit darauf folgender Messung des nicht absorbirten Rückstandes langwieriger erscheine und mehr Sorgfalt verlange als die Umwandlung desselben in Salpetersäure. Schulze überzeugte sich dagegen bei genauer Prüfung dieser Frage, dass aus den in Betracht kommenden Flüssigkeitsgemischen von wässeriger Salzsäure, Eisenchlorürlösung und verhältnissmässig grossen Mengen von Zucker oder anderen organischen Substanzen der gewöhnlichen Pflanzensäfte beim Kochen höchstens Spuren von Gasen sich entwickeln; ferner, dass, wenn man bestimmte Mengen von Salpetersäure einem solchen Gemische zusetzt, bei richtiger Ausführung des Versuches genau entsprechende Quantitäten von Stickoxydgas erhalten werden, endlich — und das bestätigen auch zahlreiche von Wulfert ausgeführte Versuche — dass dabei noch Bruchtheile eines Milligramms Salpetersäure mit Sicherheit bestimmt werden können.

Der von Schulze für den in Rede stehenden Zweck construirte Apparat ist in nachstehender Fig. 13 abgebildet. Beim Arbeiten mit demselben wird ganz wie bei dem Schlösing'schen Verfahren durch hinreichend lange fortgesetztes Kochen der in A eingeführten Lösung, in welcher die Salpetersäure bestimmt werden soll, alle Luft aus dem 150 bis 200 CC. fassenden Gefässe entfernt und die Flüssigkeit, welche zuerst den Kolben etwa zur Hälfte anfüllte, mindestens bis auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft, sodann durch Zurücksteigenlassen

*) Promotionsschrift f. d. philosoph. Fac. zu Rostock. — Landwirthschaftl. Versuchsstation. Bd. 12, p. 164.

Fig. 13.

concentrirte Eisenchlorürlösung (15 bis 20 CC.) und Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht eingeführt, wobei man durch geeignetes Zusammendrücken des Kautschukschlauches b mit den Fingern ein Ventil herstellt, durch dessen Schluss man das Eintreten von Luft vollständig verhindert. Man setzt nun den bis dahin bei Seite geschobenen Quetschhahn auf das Rohr b, während die Mündung der Röhre c noch unter dem Spiegel der Säure befindlich ist, hebt dann die Röhre aus der Salzsäure heraus, schiebt einen durchbohrten Kautschukstopfen über ihre Mündung und steckt das so vorgerichtete Ende unter die Mündung der Glocke B, deren Höhe bis zur Wölbung 140 Mm. beträgt. Hebt man die Mündung der Röhre c erst aus der Flüssigkeit und setzt dann den Quetschhahn auf, so tritt eine Luftblase in die Röhre, deren Grösse der mit den Fingern zusammengedrückt gewesenen Stelle des Schlauches entspricht und welche schwer wieder zu entfernen ist. Der Kautschukstopfen hat den Zweck, die Glocke bei dem nachherigen Kochen vor Reibung und Stoss, veranlasst durch das Eintreten der heissen Dämpfe in das Quecksilber, zu schützen. Die Glocke wird in der Weise mit Quecksilber gefüllt, dass man sie nach vorhergegangenem Befeuchten ihrer Wandung bei geöffnetem Hahn d ganz unter Quecksilber taucht und den Hahn schliesst. Man ersetzt nun abermals den Quetschhahn durch die Finger, stellt die Lampe unter den Kolben und lässt, ehe der Druck in letzterem den Aussendruck überwindet, die noch in der Röhre enthaltene Salzsäure nach A zurücksteigen, wobei man jedoch sorgfältig verhüten muss, dass Quecksilber mit in den Kolben gelangt, weil letzteres heftiges Stossen und leicht Ueberspritzen der Flüssig-

keit veranlassen, somit den ganzen Versuch vereiteln kann. Ist das Quecksilber daher bis an die oberste Biegung der Glasröhre gestiegen, so drückt man den Kautschukschlauch abermals mit den Fingern zusammen und öffnet erst wieder, wenn der Druck im Inneren ebenso stark ist als von Aussen, wovon man sich leicht durch vorsichtiges Oeffnen der Finger und auch durch die Beobachtung der Gestalt des Kautschukschlauchs a überzeugen kann. Man führt alsdann die Reaction ihrer Vollendung entgegen. Die wenige noch in der Röhre vorhandene Salzsäure, sowie das entstandene Stickoxydgas und die übrigen Gase und Dämpfe fängt man unter der Glocke auf. Man kocht 8 bis 10 Minuten oder bis die Flüssigkeit bis auf die Hälfte oder ein Drittel ihres Volumens überdestillirt ist, worauf in dem Kolben keine Spur von Stickoxydgas mehr vorhanden ist. Zuletzt schliesst man b abermals mit den Fingern, entfernt die Lampe, setzt den Quetschahn auf und nimmt den Apparat auseinander. Die aus dem Halter losgelöste Glocke legt man in das Quecksilber, damit sie gleichmässig mit demselben erkalte. — Wulfert hebt besonders hervor, dass man wohl thue, die Eisenchlorürlösung so concentrirt wie möglich anzuwenden, ebenso die Säure, weil dadurch die Zersetzung des salpetersauren Salzes erleichtert werde, besonders wenn seine Menge sehr gering, die der organischen Substanz aber gross ist. Eine weitere Bedingung für leichte und schnelle Zersetzung ist ein lebhaftes Kochen, vorzüglich wenn grosse Mengen organischer Substanzen, z. B. von Zucker, vorhanden sind.

Die mit eingeschliffenem Glashahn versehene Röhre, in welche die Glocke oben übergeht, hat eine Länge von 110 Mm.

Hat sich das Gas und die wässerige Schicht in der Glocke, sowie das Quecksilber in der Wanne genügend abgekühlt, so taucht man die Glocke unter das Quecksilber, setzt unter demselben das vorher mit Quecksilber gefüllte Absorptionsrohr auf und lässt den so vorgerichteten Apparat in die Höhe steigen, neigt ihn etwas nach der Seite, öffnet den Hahn d, und lässt alles Gas in die Messröhre übersteigen, von der dann folgenden wässerigen Flüssigkeit aber nur so viel, als nöthig erscheint, um die Garantie zu bieten, dass alles Gas übergetreten ist. Hierauf führt man das Messrohr in den mit Quecksilber gefüllten Kropfcylinder und bestimmt das Volum des Gases.

Bei einer grossen Menge von Versuchen, welche Wulfert nach diesem Verfahren anstellte, blieben, als er das Stickoxydgas durch in die Messröhre eingeführtes Eisenchlorür absorbiren liess, nie mehr als 0,33 CC. eines Gasresiduums, welches bisher zwar nicht untersucht wurde, nach

des Verf. Ansicht aber von der wässerigen Salzsäure herrührt, welche vor dem Eintreten in den Kolben A nicht ausgekocht war und atmosphärische Luft enthielt. Das in Millimeter getheilte Messrohr war, um die Messung kleiner Gasvolumina zu erleichtern, am oberen Ende verjüngt und zwar in dem Grade, dass 1 CC. ungefähr die Länge von 50 Mm. einnahm, so dass bei genauer Beobachtung halber Millimeter 0,01 CC. unterschieden werden konnte.

Bei den Versuchen, welche Wulfert zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Methode anstellte, erhielt er, als er reinen Salpeter anwandte, folgende Resultate:

Angewandte Salpetermenge,	Grm.	0,1	0,1	0,05	0,01	0,005	0,005
Gefundene do.	«	0,0999	0,0986	0,049	0,00935	0,00498	0,00531.

Ferner bei Zusatz von Zucker:

Zuckermenge	in Grm.	0,25	0,25	2,32
Angewandte Salpetermenge .	« «	0,1	0,05	0,0129
Gefundene do. .	« «	0,0934	0,05	0,0122.

Der Zucker enthielt so minimale Salpetersäuremengen, dass dieselben keinen Einfluss auf das Resultat haben konnten.

Der Verf. hat auch den Salpetersäuregehalt verschiedener Pflanzenauszüge nach dem neuen Verfahren bestimmt, in manchen Fällen sogleich nach vorhergegangener Zerstörung der organischen Substanz mittels übermangansauren Kalis, und hat die erhaltenen Resultate mit denjenigen verglichen, welche die ältere Wasserstoffdeficitmethode von F. Schulze*) lieferte.

Bei Anwendung von übermangansaurem Kali wurde der Gehalt desselben an Salpetersäure in Rechnung gebracht. Die gefundene Salpetersäure wurde als Kalisalz berechnet. Es ergaben sich die in folgender Uebersicht niedergelegten Procente an Salpeter:

	Wurzel von Leontodon taraxacum.	Blätter von Aesculus Hippocast.	Blätter von Sonchus mollis.
Nicht oxydirt, Stickoxydmethode .	1,470	0,0425	—
Oxydirt do. .	—	0,0460	11,97
Wasserstoffdeficitmethode . . .	1,453	0,0480	12,20

*) Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 289 u. Bd. 7, p. 390.

	Wurzel von Carduus crispus. 1.	2.*)
Nicht oxydirt, Stickoxydmethode	9,50	15,58
Oxydirt do.	9,55	—
Wasserstoffdeficitmethode	9,47	15,77

	Aethusa cynapium Wurzel.	Kraut.
Nicht oxydirt, Stickoxydmethode	3,24	2,60
Oxydirt do.	—	2,70
Wasserstoffdeficitmethode	3,24	—

Im Anschluss hieran hat der Verf. noch eine grössere Anzahl von Pflanzenauszügen auf deren Salpetersäuregehalt geprüft. Bezüglich der Resultate dieser Versuche müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen, wir erwähnen nur noch, dass in allen Fällen die durch mechanische Mittel von Staub und anhängenden erdigen Theilen gereinigte Substanz im Wasserbade getrocknet und zerrieben worden war. Ein abgewogenes Quantum des Pulvers (0,5 bis 1,0 Grm.) wurde dann mit wenig Kalkmilch und Wasser gut ausgekocht, die Masse auf's Filter gebracht und bis zur Erschöpfung ausgewaschen. Die vereinigten Auszüge wurden im Wasserbade bis auf 30 bis 40 CC. eingedampft und abermals filtrirt, um die ausgeschiedenen Kalkverbindungen zu entfernen. Der Zusatz von Kalk ist nöthig, um einen grossen Theil von organischen Verbindungen die bei den ferneren Operationen störend wirken, zu beseitigen. Das erhaltene Filtrat wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, um das gebildete kohlensaure Salz zu zersetzen und die Flüssigkeit, wie oben beschrieben, behandelt.

Auch zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes in Erdgemischen, im Lehm aus Stallwänden, sowie in natürlichen Wassern etc. wandte der Verf. die Methode an. Bei der Analyse von Quellwasser bringt der Verf. 100 CC. desselben schwach angesäuert sofort in den Kochkolben, von solchem Wasser jedoch, welches sich als sehr arm an salpetersauren Salzen herausgestellt hat, oder von solchem, bei dem diess von vornherein vorausgesetzt werden kann, wie z. B. von Flusswasser, nimmt er 5 bis 10 Liter in Arbeit und verdampft dieselben bis zu dem geeigneten Volumen.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure in zuckerreichen Gemischen z. B. in Runkelrüben-Rohzucker und Melassen nach der beschriebenen Methode empfiehlt der Verf. zur Beseitigung des Schäumens der Lösung

*) Anderes Exemplar.

den grössten Theil derselben durch salpetersäurefreies übermangansaures Kali zu zerstören, oder auch der Auflösung von 2 bis 3 Grm. der Proben in 100 CC. Wasser etwas Paraffin zuzusetzen.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure oder der Alkalinitrate. H. Hager *) gab bei der Untersuchung von als Düngemittel benutztem Chilisalpeter folgender Methode ihrer raschen Ausführbarkeit wegen vor anderen den Vorzug. Er erwärmte das getrocknete oder nicht getrocknete Salz, nachdem es zerrieben und mit der $1^1/_2$ bis 2fachen Menge reiner krystallisirter Oxalsäure gemengt worden war, in einem hohen, bedeckten Platintiegel anfangs nur so stark, dass die gehörige Austrocknung stattfand, glühte dann stark, bis der mit dem Deckel gewogene Tiegel keinen Gewichtsverlust mehr zeigte. Der Rückstand von kohlensaurem Alkali wurde dann nach der alkalimetrischen Methode behandelt. Es hat auf die Bestimmung der Salpetersäure nach diesem Verfahren natürlich keinen Einfluss, wenn auch ein Theil derselben an Kalk oder Magnesia gebunden ist. Chlormetalle, wenn sie gegenwärtig sind, irritiren das Resultat in keinerlei Weise.

Für die Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle wird in der deutschen illustrirten Gewerbezeitung **), ohne Angabe eines Autors, ein Verfahren empfohlen, welches auf dem Vermögen der Kohle beruht, aus einer Auflösung von Zuckerkalk in Wasser eine ihrer Beschaffenheit entsprechende Menge von Kalk auszuscheiden und in ihre Poren aufzunehmen, ein Vermögen, welches der entfärbenden Kraft der Kohle in der Art proportional sein soll, dass eine Kohle in desto höherem Maasse entfärbend wirkt, je mehr Kalk sie aus einer Zuckerkalklösung wegnimmt. — Bei der Bestimmung verfährt man in der Weise, dass man eine verdünnte Schwefelsäure herstellt, welche im Liter 20 Grm. englische Schwefelsäure enthält, und 1 Liter Zuckerkalklösung, dessen Kalkgehalt gerade ausreicht, um 20 Grm. Schwefelsäure zu sättigen. 50 Grm. der zu untersuchenden Kohle werden dann mit einem Deciliter der letzteren Lösung (auf ca. 20^0 erwärmt) während einer Stunde wiederholt tüchtig umgerührt, worauf man filtrirt und in 50 CC. des Filtrats den noch vorhandenen Kalk mit der verdünnten Schwefelsäure maassanalytisch bestimmt.

---

*) Pharm. Centralhalle Bd. 10, p. 337.

**) Bd. 34, p. 375.

Zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelkiesen. J. Kolb*) empfiehlt für diesen Zweck den Schwefelkies mit gewogenen Mengen von Kupferoxyd und kohlensaurem Natron zu mengen und das Gemenge an der Luft zu erhitzen, wobei der Schwefel sehr rasch vollständig in Schwefelsäure übergeführt wird. Die Masse wird nachher mit Wasser ausgelaugt und der nicht in schwefelsaures Salz übergegangene Betrag des kohlensauren Natrons maassanalytisch bestimmt.

Der Verf. empfiehlt diese Methode, namentlich für technische Zwecke, weil sie vor denjenigen, bei welchen die Oxydation des Schwefels auf nassem Wege vollzogen wird, raschere Ausführbarkeit, vor dem Verfahren von Pelouze**) grössere Genauigkeit voraus habe.

Das letztere besteht bekanntlich darin, dass der sehr fein pulverisirte Schwefelkies mit gewogenen Mengen von chlorsaurem Kali, Kochsalz und kohlensaurem Natron zusammen geschmolzen und hierauf ebenfalls die unverändert gebliebene Menge des kohlensauren Natrons maassanalytisch bestimmt wird. Nach dem Verf. bildet sich hierbei zuerst ein Eisensulfat, denn man braucht nur Schwefelkies mit chlorsaurem Kali allein vorsichtig zu erhitzen, um nach der Behandlung mit Wasser ein lösliches Eisensalz und den Uebergang allen Schwefels in Sulfat nachweisen zu können. — Um nun ferner zu untersuchen, ob die Umsetzung des Sulfats mit dem kohlensauren Natron schon beim Erhitzen selbst oder erst nach dem Zusatz von Wasser stattfinde, erhitzte der Verf. genau ein Aequivalent Schwefelkies mit zwei Aequivalenten kohlensauren Natrons und einem Ueberschuss von chlorsaurem Kali. Wäre ersteres der Fall gewesen, so hätte der Rückstand keine Kohlensäure mehr enthalten dürfen, im anderen Falle hätte das Natronsalz ganz unverändert geblieben sein müssen. Der Verf. fand bei seinen Versuchen nun, dass ein Theil der Kohlensäure schon beim Erhitzen des Gemenges, ein anderer dagegen erst bei dem Zusatz von Wasser entwich, woraus er schliesst, dass vor der Einwirkung des letzteren jedenfalls ein Theil der Schwefelsäure als Eisensulfat — vielleicht in Form eines Doppelsalzes von Eisen-Natriumsulfat — vorhanden sei, welches, wenn die Hitze bis zur Rothgluth gesteigert werde, theilweise zersetzt werden und das Resultat der alkalimetrischen Prüfung ungenau machen könne. Aber gerade bei An-

*) Journ. de pharm. et de chim. [IV.] Bd. 10, p. 401.
**) Compt. red. Bd. 53, p. 685. — Diese Zeitschr. Bd. 1, p. 249.

wendung von chlorsaurem Kali sei man nicht immer vollkommen Herr der Temperatur und es ereigne sich oft, dass dieselbe in einzelnen Partien des Gemenges bis zur Rothgluth gesteigert würde. Zwar könne man dem vorbeugen, wenn man, wie Pelouze auch vorschreibt, dem Gemenge geschmolzenes Kochsalz zufüge, weil die Reaction dadurch an Energie verliert, allein die Schwefelkiestheilchen seien dann ebenfalls in einem Zustande grösserer Vertheilung in der Masse enthalten und entgingen mitunter zum Theil der Oxydation.

Dazu kommt nun noch, dass bei dem Pelouze'schen Verfahren bisweilen ein geringer Chlorgeruch beobachtet wird, welcher, wie der Verfasser sich bei einer sehr grossen Anzahl von Versuchen überzeugte, sehr stark wird, wenn man geröstete Kiese, also eine Masse, welche nur noch sehr geringe Mengen von Schwefelverbindungen, dagegen viel Eisenoxyd enthält, anwendet. Der Verf. beobachtete ferner, dass sich mitunter auch Chlorschwefel entwickelt. Ein Verlust an Chlor ist aber stets mit der Bildung freien Kalis verbunden, und muss also ebenfalls das Resultat der alkalimetrischen Probe beeinflussen. Directe Versuche zeigten, dass in der That lediglich das Eisenoxyd die Ursache dieser Zersetzung des chlorsauren Kalis ist.

Auch die Bildung geringer Mengen von Schwefelnatrium, welche natürlich ebenfalls eine Ungenauigkeit der Methode bedingen müssen, beobachtete der Verfasser bei mehreren mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Versuchen.

Alle im Vorstehenden erwähnten Fehlerquellen müssen ein zu hohes Resultat der alkalimetrischen Proben, also den Schwefelgehalt des Schwefelkieses zu klein ergeben. Es gibt aber auch Fehlerquellen, welche den entgegengesetzten Erfolg haben. Barreswil hat in dieser Beziehung schon gezeigt, dass in den Schwefelkiesen enthaltenes Arsen auf das kohlensaure Natron gerade so wirkt, wie der Schwefel, jedoch gilt diess nur für ungerösteten Schwefelkies, weil letzterer bei der Röstung alles Arsen verliert. Einen weit grösseren Einfluss übt jedoch nach dem Verf. die in den meisten Schwefelkiesen enthaltene Kieselsäure aus, welche in der Rothgluth unlösliche, natronhaltige Doppelsilicate bildet und dadurch eine Quantität Natron der alkalimetrischen Probe entzieht. Als der Verf. Schwefelkies, der durch eine Reihe von Röstungen vollkommen entschwefelt war, mit kohlensaurem Natron erhitzte, erhielt er in unter

der Rothgluth liegender Temperatur nur einen unerheblichen Verlust, in dunkler Rothgluth jedoch betrug derselbe 9 und in heller Rothgluth 15 p. C. des alkalimetrischen Titers.

Diese Unvollkommenheiten der Pelouze'schen Methode veranlassten den Verf. nach einer anderen zu suchen, welche gleichwohl mit jener die rasche Ausführbarkeit und somit die Anwendbarkeit in technischen Etablissements gemein habe, und die Leichtigkeit, mit welcher Schwefelkupfer in einer Temperatur, welche noch weit unter dunkler Rothgluth liegt, an der Luft in schwefelsaures Salz übergeht, sowie der Umstand, dass der Schwefel zum Kupfer eine grössere Verwandtschaft hat als zum Eisen, führten ihn auf die Anwendung des Kupferoxyds. Als er letzteres in Pulverform, gemengt mit ebenfalls pulverisirtem Schwefelkies, an der Luft erhitzte, trat allerdings eine vollkommene Umwandlung des Sulfürs in Sulfat ein, allein der Rückstand enthielt neben Kupfersulfat auch Eisensulfat, weshalb der Verf. meint, es müsse sich zunächst die Verbindung $Fe_2S_3 + Cu_2S$ und nicht etwa die $Cu S$ gebildet haben.

Die Reaction vollzieht sich ohne dass Schmelzung eintritt, ohne dass ein Umherschleudern der Masse statt hat und überhaupt ohne alle secundäre Erscheinungen, und zwar bei einer hinreichend niedrigen Temperatur, um der Befürchtung einer Zersetzung der schwefelsauren Salze oder der Einwirkung von Kieselsäure auf kohlensaures Natron keinen Raum zu geben.

Bei der Analyse gerösteter Schwefelkiese verwendet der Verf. 5 Grm., wenn zu muthmaassen ist, dass mehr als 10 p. C. Schwefel darin vorhanden sind, andern Falls 10 Grm., er vermengt dieselben im fein pulverisirten Zustande innig mit ungefähr 50 Grm. ebenso beschaffenem Kupferoxyd und 5 Grm. kohlensaurem Natron und verfährt dann wie angegeben.

Die Erhitzung vollzieht er über der Gasflamme in einer Schale von Eisen, Kupfer oder Platin und rührt dabei mit einem Glasstabe oder einem Metalldraht um, indem er dafür sorgt, dass die Temperatur sich niemals über beginnende Rothglühhitze steigert. In Zeit von einer Viertelstunde ist die Operation vollendet. Er zieht dann mit heissem Wasser aus, filtrirt und titrirt.

Der Verf. hat eine grosse Zahl von nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen mit solchen verglichen, bei denen die Auflösung mit Königswasser geschah, und stets übereinstimmende Resultate erhalten; Zahlenbelege für diese Angabe theilt er jedoch nicht mit.

Für die Bestimmung des ganzen Kohlenstoffgehaltes im Eisen hat A. H. Elliot*) eine Methode beschrieben, welche im Wesentlichen ganz mit der von C. Ullgren**) übereinstimmt. (Behandeln des Eisens mit Kupfervitriollösung, Auflösen des Kupfers in dem Rückstande mit heisser Kupferchloridlösung, Oxydation der Kohle mit Chromsäure und Absorption der Kohlensäure durch Natronkalk.)

Zur Braunsteinprüfung. B. H. Paul***) hat die in der letzten Zeit mehrfach erörterte †) Frage über die zweckmässigste Methode der Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an wirklich technisch nutzbar zu machendem Superoxyd ebenfalls einer Besprechung unterzogen, gelegentlich welcher er, wie früher schon F. Mohr, die Auflösung des Braunsteins in einer Lösung einer bekannten Menge von Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure mit darauf folgender Bestimmung der nicht oxydirten Oxalsäure mittels übermangansauren Kalis empfiehlt, weil hierbei auch ein Gehalt an Eisen oder an Eisenoxydul im Braunstein, die ihrerseits ebenfalls übermangansaures Kali beanspruchen, auf das Resultat der Analyse einen Einfluss äussern würde, der ihrer Wirkung bei der technischen Verwendung des Braunsteins vollkommen entsprechen müsste.

Ueber die Prüfung pharmaceutischer Antimon- und Wismuthpräparate auf einen Arsengehalt. Nach E. Biltz††) ist die gewöhnliche Annahme, dass Schwefelarsen in zweifach kohlensaurem Natron löslich sei, unrichtig. Der Gehalt an neutralem kohlensaurem Natron in dem Bicarbonat, welcher in den gewöhnlichen käuflichen Sorten zwischen 3 und 6 p. C. zu schwanken pflegt, ist die alleinige Ursache, dass das Präparat die Lösung des Schwefelarsens zu vermitteln vermag. Behandelt man kleine, aber gleich grosse Mengen frisch gefällten Schwefelarsens jede mit einem bestimmten Gewicht einer kalt gesättigten Lösung von Bicarbonat, so beobachtet man deutlich, dass die schlechteren, an Carbonat reicheren Sorten mehr davon lösen, als die besseren, an Carbonat ärmeren.

Ein sehr reines Bicarbonat, wie man es nur im Kleinen durch vollständiges Auswaschen des Carbonats mit Wasser, Deplaciren des Wassers

*) Journ. of the chem. soc. Bd. 7, p. 182.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 124, p. 59. — Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 430.

***) Chem. News. Bd. 21, p. 16.

†) Diese Zeitschr. Bd. 8, pp. 314 u. 509 und Bd. 9, p. 46.

††) Archiv d. Pharm. [II.] Bd. 140, p. 9.

mit Alkohol, Pressen des Rückstandes zwischen Fliesspapier und rasches Trocknen desselben an der Luft unter häufigem Wenden darstellen kann, und welches 99,5 p. C. Bicarbonat enthielt, löste nur eine geringe Spur Schwefelarsen. 15 Grm. einer kalt gesättigten Lösung dieses Präparates mit 3 Tropfen einer «Schwefelarsenmilch», worin 0,0015 Grm. Schwefelarsen enthalten waren, versetzt, liessen im Laufe einiger Stunden nicht bemerken, dass etwas gelöst worden sei, und das Filtrat gab, mit Salzsäure übersättigt, nur eine geringe Opalisirung. War durch die Bicarbonatlösung vorher Kohlensäure geleitet worden, so löste sich absolut nichts. Wurde durch eine frisch bereitete Lösung von Schwefelarsen in einfach kohlensaurem Natron Kohlensäure geleitet, so nahm sie allmählich eine gelbe Farbe an und endlich wurde das Schwefelarsen wieder vollständig ausgeschieden. (Eine Lösung des Schwefelarsens in kohlensaurem Natron oxydirt sich übrigens, besonders wenn sie verdünnt ist, ziemlich leicht und zeigt dann das angegebene Verhalten nicht mehr.)

Bei der häufig empfohlenen Methode der Prüfung des Goldschwefels auf einen Gehalt an Schwefelarsen durch Ausziehen mit kalt bereiteter Lösung von zweifach kohlensaurem Natron und Ansäuren des Filtrats mit Salzsäure, wirkt nach dem Vorhergehenden natürlich auch nur das in dem Bicarbonat enthaltene einfach kohlensaure Salz, allein auch in höchst unsicherer Weise. $^1/_2$ p. C. Schwefelarsen im Goldschwefel lässt sich z. B. damit gar nicht auffinden, weil das in jedem Goldschwefel enthaltene Antimonoxyd, besonders in der fein vertheilten Form, in welcher es darin enthalten ist, von dem kohlensauren Natron leicht aufgenommen wird, und bei nur irgend erheblicher Menge, in welcher es oft genug darin vorkommt, das ganze vorhandene einfach kohlensaure Natron in Anspruch nimmt und Antimonoxydnatron bildet, so dass nur Bicarbonat zurückbleibt, wodurch dann jede Bedingung für die Auflösung des Schwefelarsens beseitigt wird.

Aber auch unter günstigeren Umständen muss die Methode mindestens ein weniger befriedigendes Resultat liefern. Vermischt man nämlich die Auflösung von Bicarbonat, welche mit antimonoxydhaltigem Goldschwefel einige Zeit in Berührung gewesen ist und daher Antimonoxyd aufgenommen hat, mit einer geringeren Menge einer frisch bereiteten Auflösung von Schwefelarsen in demselben (carbonathaltigen) Bicarbonat, oder in sehr verdünnter Lösung von reinem einfach kohlensaurem Natron, so tritt auf der Stelle eine gelbe Färbung ein und es setzt sich nach einiger Zeit ein orangefarbener Niederschlag ab, welcher Schwefel-

antimon mit $^3/_4$ des vorhanden gewesenen Schwefelarsens ist. Der Verf. schliesst hieraus, dass, da bei der Auflösung des Schwefelarsens in Alkalien arsenigsaures Alkali und eine Verbindung von Schwefelarsen mit Schwefelalkalimetall entstehe, hinzutretendes Antimonoxydnatron, wenn es, wie bei der Prüfung des Goldschwefels, im Ueberschuss vorhanden und die Flüssigkeit nicht alkalisch, sondern doppelt kohlensauer sei, durch Umsetzung mit dem Schwefelalkalimetall dem Schwefelarsen das Lösungsmittel entziehe, worauf das Schwefelarsen neben Schwefelantimon niederfalle, so dass beim darauf folgenden Ansäuren kein Niederschlag erzeugt werde.

Die Methode, welche der Verf. am meisten empfiehlt, ist die bekannte, bei welcher das Arsen als arsensaures Silberoxyd in salpetersaurer Lösung durch über dieselbe geschichtete Ammonlösung zur Anschauung gebracht wird. Er schmelzt 1,5 Grm. Schwefelantimon oder Goldschwefel mit 5, beziehungsweise mit 6 Grm. möglichst chlorfreiem Natronsalpeter, zieht mit Wasser aus, wäscht mit soviel Wasser nach, dass die ganze Flüssigkeitsmenge 15 Grm. beträgt, säuert mit Salpetersäure an, setzt, wenn keine Blasen von Stickoxyd mehr entweichen, einige Tropfen starker Silberlösung zu, vermischt gehörig damit, wartet bei neu eintretender Entwickelung von Stickoxyd die Beruhigung der Flüssigkeit ab und lässt endlich einige Tropfen Ammon vorsichtig so zufliessen, dass wenigstens keine vollständige Mischung eintritt, sondern über der unteren, durch fast nie fehlendes Chlorsilber opalisirenden, eine ganz klare Flüssigkeitsschicht gelagert ist und beobachtet die zwischen beiden befindliche Grenzschicht. Entsteht in derselben nur ein weisslicher, von dem Chlorsilber durch grössere Intensität sich unterscheidender Ring, so ist, wie der Verf., gestützt auf eine grössere Anzahl von Versuchen, angibt, nicht über 0,1 p. C. Schwefelarsen vorhanden und bei einem solchen Resultate sollte nach seiner Meinung die pharmaceutische Prüfung sich begnügen. Bei grösseren Arsenmengen tritt die eigenthümliche Farbe des arsensauren Silberoxyds nach und nach immer bestimmter hervor, indem der Niederschlag erst fleischfarben, dann chocoladebräunlich und endlich braunroth wird. Schon $^1/_8$ bis $^1/_5$ p. C. Schwefelarsen soll bei dem beschriebenen Verfahren einen deutlich gefärbten Ring geben.

Will man aber weiter gehen und sich auch über den geringsten Schein eines weisslichen Ringes Gewissheit verschaffen, so empfiehlt der Verf., aus der sauren Flüssigkeit, nach dem Abfiltriren des Chlorsilbers, die salpetrige Säure durch Erhitzen und, erforderlichen Falls, tropfen-

weisen weiteren Zusatz von Salpetersäure vollständig auszutreiben, mit Ammon zu übersättigen, im Wasserbad zur Trockne zu verdampfen, mit Wasser auszuziehen, den Rückstand mit Salzsäure zu versetzen und die resultirende Lösung im Marsh'schen Apparat zu prüfen. Im Schwefelantimon hat der Verf. auf diese Weise noch weniger als $^1/_{30}$ p. C., 0,0003 bis 0,0005 Grm., Schwefelarsen nachgewiesen.

Brechweinstein behandelt der Verf. ganz nach demselben Verfahren. Er wendet auf 1,5 Grm. desselben 3 Grm. Natronsalpeter an, kocht aber, nach dem Ansäuren mit Salpetersäure, bis die Kohlensäure entwichen ist. Es gelingt noch bis zu $^1/_{60}$ p. C. Arsen nachzuweisen. Die Geruchsprobe hält der Verf. bei Brechweinstein für höchst unzuverlässig, weil sie nichts zur Anschauung bringe und der Geruchsinn unter verschiedenen Bedingungen und bei verschiedenen Personen an Schärfe variire. Er erklärt z. B., dass bei ihm die sichere Entscheidung bei $^1/_5$ p. C. aufhöre und dass er die Wahrnehmung auch dieses Betrages nur dem Umstand zuschreiben möchte, dass er vorher von der Anwesenheit des Arsens Kenntniss gehabt habe.

Auch Bismuth. hydr. nitric. prüft der Verf. nach der beschriebenen Methode, wobei er dasselbe einfach mit überschüssiger, chlorfreier Natronlauge auskocht etc. etc.

Bestimmung der Phosphorsäure in Bodenarten. Die Phosphorsäure in Bodenarten wird öfter in einem mit Salpetersäure in der Siedhitze dargestellten Auszuge bestimmt. W. Schütze*) fand nun, dass die vollständige Lösung der Phosphate in dieser Weise nur äusserst schwierig zu erreichen ist. Eine Probe eines Sandbodens wurde zwei Tage lang mit concentrirter Salpetersäure gekocht, dann wurde abfiltrirt und der Rückstand ausgewaschen. Letzterer wurde noch dreimal mit Salpetersäure ausgekocht. Die vier Filtrate wurden dann zur Abscheidung der gelösten Kieselsäure, jedes für sich, zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Filtrat mit Molybdänlösung auf Phosphorsäure geprüft. Alle vier Auszüge zeigten sich dabei phosphorsäurehaltig. Die Menge des Niederschlags war, wie zu erwarten stand, im ersten Auszuge am erheblichsten. Der zweite und dritte Auszug enthielten etwa gleiche, nicht unbeträchtliche Mengen Phosphorsäure; erst im vierten Auszuge zeigte sich der Phosphorsäuregehalt geringer,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementbd. 6, p. 332.

jedoch immer noch in bestimmbarer Menge. Eine zweite Bodenprobe lieferte bei derselben Behandlung das gleiche Resultat.

Beim Kochen einer Bodenart mit Salpetersäure zeigt sich ausserdem noch der Uebelstand, dass nach Zerstörung der organischen Substanzen ein heftiges Stossen eintritt.

Verf. versuchte daher die Phosphate des Bodens durch längeres Erhitzen desselben mit concentrirter Salpetersäure unter starkem Druck in Lösung zu bringen. Das Erhitzen fand in Kolben von schwer schmelzbarem Glase statt, die etwa 1,5 Liter Inhalt und 3 bis 4 Millimeter Wandstärke hatten. In diesen Kolben wurden 200 Grm. der zu untersuchenden Erde mit ungefähr 0,75 Liter Salpetersäure übergossen und der etwa 25 Centimeter lange Hals ausgezogen und zugeschmolzen. Enthält eine Bodenart erhebliche Mengen von Humussubstanzen, so ist es zweckmässig, um Explosionen zu vermeiden, den Kolben so lange offen zu erhitzen, bis alle organischen Substanzen zerstört sind und dann erst die Spitze zuzuschmelzen. Die zugeschmolzenen Ballons erhitzte der Verf. 72 Stunden lang auf 160°; er empfiehlt dieselben einigemal zu öffnen, umzuschütteln und wieder zuzuschmelzen. Hat man den Kolben so lange offen erhitzt, bis alle organischen Substanzen oxydirt sind, so zeigt sich übrigens beim Oeffnen der erkalteten Ballons nicht der geringste Druck. Zum Erhitzen der zugeschmolzenen Kolben bediente sich der Verf. des von J. S. Stas*) beschriebenen Luftbades.

Nach vollendeter Einwirkung der Säure auf den Boden öffnet man den erkalteten Ballon, giesst die Säure möglichst klar ab und wäscht mit kochendem Wasser aus, bis der Boden keine saure Reaction mehr zeigt. Da sich die Filter durch die abgeschlämmten Bodentheile sehr schnell verstopfen, so ist es zweckmässig nur durch Decantation auszuwaschen. Man lässt die erkaltete Lösung einige Zeit lang sich absetzen. Vollständige Klärung tritt indess meist auch nach längerer Zeit nicht ein und ist dann auch durch Filtration nicht zu erreichen. Dampft man aber die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, so lässt sie sich leicht klar filtriren.

Das klare Filtrat wird dann zur Trockne verdampft, um die gelöste Kieselsäure abzuscheiden, der bei etwa 110° (im Stas'schen Luftbad) getrocknete Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen

*) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, übersetzt von L. Aronstein. pp. 126 u. 210.

und das Filtrat mit Molybdänflüssigkeit gefällt. Da in den Bodenauszügen sehr viel Eisen und Thonerde enthalten ist, so muss man bedeutende Mengen der Molybdänlösung anwenden. In dem phosphormolybdänsauren Ammon wird dann die Phosphorsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Nach diesem Verfahren fand der Verf. in verschiedenen Bodenarten, von denen 200 Grm. nach sechstägigem Erhitzen mit Salpetersäure im offenen Kolben 0,156, 0,143 und 0,095 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia geliefert hatten, beziehungsweise 0,164, 0,154 und 0,095 Grm. desselben Salzes. Es wird also selbst bei sechstägigem Kochen im offenen Kolben nicht immer alle vorhandene Phosphorsäure gelöst. — Eine vierte Probe nur 48 Stunden lang im zugeschmolzenen Kolben erhitzt, lieferte 0,193 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia; dieselbe Menge wurde dann im offenen Kolben drei Tage mit Salpetersäure gekocht, dann einige Wochen digerirt und noch sechs Tage gekocht; es wurden erhalten 0,207 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Bei einer Reihe von Phosphorsäure-Bestimmungen wäre es kaum auszuführen, einen Boden so lange im offenen Kolben zu kochen, wie es bei den eben angeführten Bestimmungen geschehen ist. Das Erhitzen des zugeschmolzenen Ballons im Stas'schen Ofen kann hingegen ohne grosse Mühe beliebig lange fortgesetzt werden; sorgt man nur für einen gleichmässigen Gasdruck, so ist gar keine Aufsicht nöthig.

Der Verf. hat noch einige Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob durch dreitägiges Erhitzen im zugeschmolzenen Kolben wirklich die ganze Menge der im Boden vorhandenen Phosphorsäure gelöst wird.

100 Grm. eines Sandbodens, drei Tage lang im zugeschmolzenen Ballon erhitzt, gaben 0,0963 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Der Rückstand, von Neuem 60 Stunden im zugeschmolzenen Kolben erhitzt, lieferte nicht mehr quantitativ bestimmbare Mengen von Phosphorsäure.

100 Grm. eines etwas lehmigen Sandbodens und 200 Grm. eines sehr lehmigen Bodens, ebenso behandelt, gaben bei der ersten Extraction 0,077, beziehungsweise 0,146, bei der zweiten 0,002, beziehungsweise 0,015 Grm. des Magnesiasalzes, weshalb es bei thonigen Bodenarten zweckmässig erscheinen wird, die Salpetersäure längere Zeit einwirken zu lassen, namentlich auch ein mehrfaches Oeffnen und Umschütteln des Kolbens eintreten zu lassen.

Bezüglich der Phosphorsäure-Bestimmungen, welche der Verf. nach dieser Methode mit einer grösseren Anzahl von Kiefernbodenarten vor-

genommen hat, müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. — Manche Analytiker schreiben vor, für die Phosphorsäure-Bestimmungen in Bodenarten Auszüge derselben mit kalter Salzsäure zu bereiten. Als der Verf. 100 Grm. einer Bodenart in dieser Weise behandelte und dabei 48 Stunden lang digerirte, erhielt er bei einer Probe 0,0471, bei einer anderen 0,019 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, während die Behandlung mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Kolben 0,0946, beziehungsweise 0,0401 Grm. des Salzes lieferte, so dass man annehmen kann, dass in kalter Salzsäure sich nur etwa die Hälfte der Phosphorsäure auflöst.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in Bodenarten, wenn sie in Verbindungen vorkommt, welche durch Königswasser nicht zersetzt werden. P. de Gasparin*) wendet für diesen Zweck ein Verfahren an, welches eine Modification der Berzelius'schen Methode für die Analyse der phosphorsauren Thonerde (Schmelzen mit Kieselsäure und Soda etc.) ist. Bei letzterem wird nämlich aus der von dem kieselsauren Thonerde-Natron abfiltrirten Flüssigkeit nach dem Ansäuren mit Salzsäure und Uebersättigen mit Ammon, bei Zusatz von schwefelsaurer Magnesia, selbst wenn mit kohlensaurem Ammon digerirt worden ist, meist etwas Thonerde und Kieselerde mit niedergeschlagen, freilich nur in sehr geringen Mengen, die aber hinreichen, um der Methode alles Vertrauen zu benehmen, wenn der Gegenstand der Untersuchung selbst nur in geringer Menge verwendet wird. Zur Beseitigung dieser Nachtheile verfährt der Verfasser in folgender Weise.

10 Grm. der zu untersuchenden Bodenart werden mit Salzsäure, welche mit ihrer vierfachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt ist, so lange behandelt, als noch Aufbrausen stattfindet, dann mit Zusatz von 60 Grm. Königswasser (1 Th. concentrirter Salpetersäure mit 3 Th. concentrirter Salzsäure) im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockne Masse, mit ein wenig verdünnter Salzsäure befeuchtet, wird eine halbe Stunde lang im Wasserbade digerirt, dann durch Zusatz von kaltem Wasser plötzlich abgekühlt, auf ein Filter gebracht und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Masse auf dem Filter wird nach dem Trocknen geglüht, in feines Pulver verwandelt und dieses mit soviel kohlensaurem Natron vermengt, als man durch Glühen eines Betrages von wiederholt umkrystallisirtem doppelt kohlensaurem Natron erhält, welcher dreimal so gross ist als die aufzuschliessende Masse. Das möglichst innige Ge-

*) Compt. rend. Bd. 68, p. 1176.

menge wird in einem kleinen Platintiegel über der einfachen Weingeistlampe eine halbe Stunde lang zum Rothglühen erhitzt, sodann in einer Schale mit Wasser angerührt, 48 Stunden lang mit einem grossen Ueberschusse von anderthalb kohlensaurem Ammon digerirt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die gesammelte Flüssigkeit wird durch Kochen concentrirt und von dem überschüssigen anderthalb kohlensauren Ammon befreit und sodann mit Magnesiamixtur versetzt. Der dabei entstehende Niederschlag enthält, beziehungsweise kann enthalten, alle Phosphorsäure als Ammon-Magnesiasalz und dreibasisch phosphorsaure Magnesia, und ausserdem noch kohlensaure Magnesia, kohlensaure Ammon-Magnesia, sowie Spuren von Kieselerde und Thonerde. Derselbe wird stark geglüht und darauf mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, in welcher er sich leicht, mit Hinterlassung der Kieselerde und Thonerde, auflöst. Die Lösung wird dann noch mit derselben Menge Salzsäure vermischt, welche zu ihrer Darstellung gedient hat, und mit Ammon übersättigt, worauf nach vierstündiger Digestion die Phosphorsäure ganz als Ammon-Magnesiasalz abgeschieden ist.

Zur Prüfung des Leuchtgases auf Schwefelkohlenstoff. A. Vogel*) prüft von Schwefelwasserstoff befreites Leuchtgas dadurch auf einen Gehalt an Schwefelkohlenstoff, dass er dasselbe über glühendes Kupfer leitet. Als der Verf. bei einem in dieser Richtung angestellten Versuch das Leuchtgas ununterbrochen vier Stunden lang auf in einem Kugelrohr befindliche glühende blanke Kupferstreifen wirken liess, nahmen dieselben auf der Oberfläche eine irisirende Beschaffenheit an. Die mit Wasser verdünnte Lösung derselben in Salpetersäure zeigte mit Chlorbaryum nach einigem Stehen einen deutlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Prüfung fetter Oele auf einen Säuregehalt. Für diesen Zweck benutzt A. Rümpler**) die Eigenschaft säurehaltiger Oele mit einer Lösung von kohlensaurem Natron beim Schütteln eine Emulsion zu bilden. Er giesst in einen Probircylinder eine etwa zollhohe Schicht concentrirter Sodalösung, welche aus chemisch reiner, krystallisirter Soda bereitet worden und namentlich frei von Aetznatron ist, weil schon eine geringe Menge des letzteren bekanntlich in jedem Oel eine Emulsion hervorruft. Auf die Sodalösung wird ungefähr ebensoviel des zu prüfenden Oels gebracht und tüchtig geschüttelt. Ist das Oel säurefrei, so steigt es nach einigen Minuten Ruhe empor und sammelt sich oben an, ist dasselbe dagegen

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 2, p. 741.

**) Deutsch. Industrieztg. 1869, p. 457.

säurehaltig, so bildet sich sogleich eine weisse schmierige Emulsion, auf der sich höchstens eine Schicht von wenigen Tropfen oben ablagert. Bei starkem Säuregehalt wird die Emulsion so consistent, dass man das Gläschen umkehren kann, ohne dass etwas herausfliesst. Sehr verschärft wird die Reaction noch dadurch, dass man nach dem Schütteln etwas concentrirte Kochsalzlösung zufügt und wieder ein wenig schüttelt; es sammelt sich dann das Oel, resp. die Emulsion, bedeutend rascher auf der Oberfläche an, als diess ohne Kochsalz geschieht. Besonders auffällig tritt die Reaction hervor, wenn man die Sodalösung mit halbsoviel säurefreiem Rüböl schüttelt, als oben angegeben, und sodann noch dieselbe Menge säurehaltiges Rüböl hinzufügt und abermals schüttelt. — Die Soda lässt sich auch durch Kalkhydrat ersetzen, indem alle sauren Oele mit Kalkhydrat und etwas Wasser geschüttelt eine consistente Emulsion erzeugen, säurefreie dagegen nicht; doch kann das Kalkhydrat seiner pulverigen Beschaffenheit wegen Täuschungen veranlassen, da Oel, in welchem Kalkhydrat suspendirt ist, im Aeusseren Aehnlichkeit hat mit emulsirtem Oel, wenn es gleich dünnflüssiger ist.

J. Nicklès*) hatte ein ähnliches Verfahren zur Erkennung einer Beimischung von Aprikosen- oder von Zwetschenkernöl im Süssmandelöl angegeben, insofern ein derartig verfälschtes Oel mit Kalkhydrat geschüttelt, im Wasserbade erhitzt und durch einen Wasserbadtrichter noch warm abfiltrirt, beim Erkalten trübe und weiss erscheinen sollte, während unverfälschtes Oel klar bleibe. Diese Angabe ist von anderen Seiten angefochten und behauptet worden, dass auch reines Mandelöl mit Kalkhydrat emulsire. Verf. glaubt solchen Widerspruch dahin aufklären zu können, dass Nicklès frisches, seine Gegner dagegen älteres Oel unter Händen gehabt hätten.

Ueber Prüfung des Bienenwachses auf Verfälschungen. Zur Berichtigung unserer Mittheilung über die Prüfung des Bienenwachses auf Paraffin**) bemerken wir, dass die am citirten Orte angegebene Methode nicht von O. Marggraf, sondern von H. Hager herrührt, welcher dieselbe schon zu Anfang vorigen Jahres in der pharmaceutischen Centralhalle***) veröffentlichte. — Wir tragen hier aus der betreffenden Abhandlung noch nach, dass das vom Verf. untersuchte paraffinhaltige Wachs

*) Diese Zeitschr. Bd. 5, p. 251.

**) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 133.

***) Bd. 10, p. 49.

welches 57 p. C. an Petroleumäther abgab, auch schon durch Abnormitäten in gewissen äusseren Eigenschaften und im spec. Gew. eine Verfälschung anzeigte. So besass dasselbe z. B. eine seltene seifige Schlüpfrigkeit und beim Kneten zwischen den Fingern eine auffallend geringe Klebrigkeit. Reines gelbes Bienenwachs hat bei 20° ein spec. Gew. von mindestens 0,965 und höchstens 0,975. Das paraffinhaltige Wachs dagegen schwamm, als es in rectificirten Weingeist gebracht wurde, an der Oberfläche und erst dann im Inneren der Flüssigkeit bei sehr schwacher wirbelnder Bewegung, nachdem deren spec. Gew. durch Zufügen von höchst rectificirtem Weingeist unter Umrühren mit einem Glasstabe auf 0,895 erniedrigt worden war. Das Weingeistgemische hatte dabei seine Temperatur auf 20° erhöht. Ein zweiter Controlversuch mit anderen Stückchen des fraglichen Wachses ergab dessen spec. Gew. = 0,896.

Neuerdings kommt nun, wie Hager*) weiter mittheilt, mit Japanischem Wachs und mit Paraffin verfälschtes Bienenwachs, zwar nicht als Primasorte, aber doch zu einem besonders billigen Preise, im Handel vor, welches in seinen äusseren Eigenschaften, auch im spec. Gew. (0,920 bis 0,925), sich dem Bienenwachse schon mehr nähert. Ein derartiges Wachs wurde vom Verf. untersucht. 0,3 Grm. desselben lieferten, nach einem schon vor längeren Jahren**) von demselben veröffentlichten Verfahren für den Nachweis von Japanischem Wachs behandelt, nämlich mit einer Lösung von 0,5 Grm. Borax in 8 CC. Wasser gekocht, eine vollständige, ziemlich weisse Emulsion, welche auch nach dem Erkalten ihre Form nicht veränderte. War hiernach die Gegenwart des Japanischen Wachses und mit Rücksicht auf das geringere spec. Gew. auch die von Paraffin nicht zu bezweifeln, so musste doch noch die Frage entschieden werden, ob das Gemische überhaupt Bienenwachs enthalte. Hierzu benutzte der Verf. das Verhalten der verschiedenen Gemengtheile zu Schwefelsäure und Weingeist.

Wenn man Japanisches Wachs mit der ungef. 20fachen Gewichtsmenge concentrirter reiner Schwefelsäure übergiesst, im Wasserbade erwärmt und schüttelt, so erhält man eine klare dunkelbraunrothe Lösung, welche nach dem Erkalten flüssig bleibt. Wird diese Lösung wieder erhitzt, so dass sie sich schwarzbraun färbt und stark schäumt, und mischt man sie dann unter Agitation tropfenweise mit dem 4 bis 5fachen Volum Wein-

*) Pharm. Centralh. Bd. 11, p. 209.
**) Pharm. Centralh. Bd. 3, p. 207.

geist, so erhält man eine dunkele, fast schwarzrothe (oft klare) Mischung, welche an der Oberfläche nichts oder nur wenige leicht in der Flüssigkeit zertheilbare Flocken absetzt.

Dieselbe Probe, mit gutem Bienenwachs ausgeführt, ergibt eine stark schwarzbraune, schäumende, trübe Mischung, welche erkaltet nicht flüssig ist, und wieder bis zum starken Aufschäumen erhitzt und vorsichtig mit Weingeist gemischt (die gute Mischung muss man durch wiederholtes Umgiessen aus einem Reagirglase in ein anderes ausführen) nach dem Erkalten einen schwarzen, bröckeligen Kuchen an der Oberfläche bildet, der, in Petroleumäther gelöst, eine schwarze, pulverige Substanz absetzt. Die davon decantirte Petroleumätherlösung treibt beim Abdunsten völlig schwarze Ränder an den Seiten des Porcellanschälchens empor, und der bis auf 300 ° erhitzte schwarze Rückstand ist nach dem Erkalten starr, etwas schmierig oder unter der Wärme der Finger schmelzend und von etwas geringerem spec. Gew. als das Wachs.

Wird Paraffin in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man in der Hitze eine klare braune Mischung, welche beim Erkalten erstarrt und, wieder erhitzt und mit Weingeist von 90 p. C. gemischt, eine graue, krystallinisch erstarrende, feste Scheibe liefert. Letztere löst sich ganz in Petroleumäther und setzt dabei kaum etwas ab. Die Lösung treibt beim Eindampfen hellgraue (keine schwarzen) Ränder auf und liefert als Rückstand Paraffin, welches bei 300 bis 310 ° vollständig verdampft, ohne dass die Dämpfe belästigend auf die Geruchsnerven einwirken.

Das vom Verf. geprüfte Wachs gab nun, in derselben Weise behandelt, einen schwarzen, aber festeren Kuchen, als das gelbe Wachs, welcher, in Petroleumäther gelöst, ebenfalls schwarze Substanz absetzte. Die decantirte Petroleumätherlösung trieb beim Abdampfen dunkelgraue Ränder. Der Rückstand hatte eine kaum erkennbare Structur und hinterliess, im Quecksilberbade (auf 300 °) erhitzt, eine schwarze starre Substanz, ähnlich der, welche aus Wachs erhalten wird, und von 0,930 spec. Gew. Eine weitere Erhitzung lieferte stechende Dämpfe und eine völlige Verflüchtigung war noch nicht bei ungef. 400 ° erreicht.

Da das Japanische Wachs bei dieser Probe in der weingeisthaltigen Schwefelsäuremischung gelöst blieb, der schwarze Kuchen in seinem Verhalten auf ein Gemisch aus Bienenwachs und Paraffin deutete, so schliesst

der Verf., dass das geprüfte Wachs ein Gemisch aus Japanischem Wachs, Paraffin und Bienenwachs, wahrscheinlich zu gleichen Theilen und durch Curcuma gefärbt, gewesen sei.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber Zersetzungsproducte des Blutfarbstoffs. Hämoglobin wird nach den Untersuchungen von Hoppe-Seyler*) durch schwefelsäurehaltigen oder kalihaltigen Alkohol in einen Eiweissstoff und einen purpurrothen Farbstoff, den der Verf. Hämochromogen nennt, gespalten; der letztere geht bei Anwesenheit von Sauerstoff sofort in Hämatin über. Bei Gegenwart von Kohlenoxyd kann dagegen das Hämoglobin durch schwefelsäurehaltigen Alkohol in der Weise gespalten werden, dass ein purpurrother, an der Luft nicht so leicht veränderlicher Körper, welcher in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung sehr schöne Absorptionserscheinungen zeigt, entsteht, dessen Untersuchung Aufschlüsse über die Constitution des Hämochromogens in Aussicht stellt. Aus dem Hämatin das Hämochromogen durch Reduction wieder zu gewinnen, gelang bis jetzt ebensowenig als die Darstellung einer Kohlenoxydverbindung aus dem Kohlenoxydhämoglobin allein, im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom.

Neue Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Blute und in den Geweben. M. Perls**) bespricht zunächst die Mängel, welche den bisher gebräuchlichen Methoden, Blut und Gewebe auf Harnstoff zu untersuchen, ankleben. Alle diese Methoden basiren auf der Löslichkeit des Harnstoffs, bei relativer Unlöslichkeit seiner Salze, in Alkohol. Die Entfernung des Albumins und Farbstoffs durch Alkohol (Hoppe) hat ungünstige Resultate sowohl bezüglich der Menge als der Reinheit des dargestellten Harnstoffs ergeben; dagegen gibt die von Meissner wieder aufgenommene Fällung durch Aufkochen unter Ansäuren, wenigstens für die Untersuchung des Blutes, günstigere Resultate. Es lassen sich jedoch auch diesem Verfahren zwei Vorwürfe machen: einmal gelingt die Coa-

---

*) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1870, p. 244.

**) Ebendaselbst, p. 49.

gulation nicht immer in genügender Weise und zweitens ist, da es Derivate der Harnsäure gibt, die beim Erwärmen der sauren wässerigen Lösung Harnstoff liefern, wie z. B. die Oxalursäure etc., die Möglichkeit denkbar, dass sich bei der chemischen Behandlung Harnstoff bildet. Für Gewebe, wie für die Leber, ist die Methode ausserdem sehr umständlich.

Perls empfiehlt nun das folgende Verfahren: Man verdünne das zu untersuchende Blut mit der doppelten Menge Wasser und füge unter Umrühren eine Lösung von Kupfervitriol allmählich hinzu, bis die rothe Farbe vollständig einem schmutzigen Grüngelb gewichen ist. Es sind dazu für je 10 CC. Blut 15—20 Centigrm. Kupfervitriol nöthig, also etwa 1 CC. einer Lösung von 1 : 5 auf je 10 CC. Blut. Nach mehrstündigem Stehen erhält man ein vollständig klares und entweder farbloses oder von überschüssigem Kupfer bläuliches Filtrat, das dann bei der gewöhnlichen Behandlung sehr reinen salpetersauren Harnstoff (in bestimmten Fällen) liefert. Zuweilen ist derselbe durch etwas Kupfer verunreinigt, das an der grünlichen Farbe zu erkennen ist und bei der stets vorzunehmenden Zersetzung des Salzes durch Baryt entfernt wird. Bei Zusatz von Harnstoff, selbst von nur 2 Centigrm. zu 50—100 CC. defibrinirtem Blut, in dem an und für sich mittelst dieser Methode kein Harnstoff nachweisbar war, konnte Perls durch dieselbe den grösseren Theil, zuweilen fast allen Harnstoff wiedergewinnen. Auch das wässerige Extract verschiedener Gewebe, namentlich der Leber, liefert nach der Kupferfällung ein vollständig klares und farbloses Filtrat, das zur Untersuchung auf Harnstoff und andere, nicht durch Kupfer fällbare Bestandtheile, sehr brauchbar sein dürfte. Ist die Menge des zu untersuchenden Blutes sehr gering, so kann man das Filtrat sogleich, ohne abzudampfen, mit Alkohol fällen und so den denkbaren Fehler der Harnstoffbildung beim Erhitzen der wässerigen Lösung ausschliessen. Dieses Verfahren an soeben dem lebenden Thiere entnommenem Blute schliesst wohl jede nachträgliche Zerstörung und Bildung von Harnstoff aus, und da es, entsprechend den Angaben Meissners, aus 10—20 CC. Blut nephrotomirter Kaninchen genügende Mengen salpetersauren Harnstoffs, bis 4 Centigrm., liefert um Wägung und Reindarstellung desselben zu gestatten, so ist die Anhäufung des Harnstoffs im Blute nach Nephrotomie als vollständig sicher anzusehen.

Methode der Milchanalyse. E. H. v. Baumhauer*) bespricht

*) Archives Néerlandaises des Sciences. Tom. IV, p. 239.

in einer ausführlichen Abhandlung die bisher gebräuchlichen Methoden, den Handelswerth der Milch zu bestimmen. Er kommt zu dem Schluss, was übrigens in Deutschland schon lange anerkannt ist, dass man durch die Bestimmung des spec. Gewichts der Milch und die Bestimmung des Rahmgehaltes derselben mit Hülfe des Cremometers oder Galaktoskops den Grad ihrer Verfälschung durch Abrahmen sowohl, als durch Wasserzusatz, keineswegs mit einiger Sicherheit zu beurtheilen im Stande ist. Höchstens können diese Bestimmungen dazu dienen, einen Wasserzusatz von 10, 20, 30 und 40 p. C. und ein sehr weit getriebenes Abrahmen nachzuweisen. In gewissen Fällen wird uns sogar, wenn das zum Verdünnen der Milch benutzte Wasser Brackwasser (wie in Amsterdam) ist, die Kenntniss des spec. Gewichts noch weit weniger Aufschluss über die Zusammensetzung und somit den Werth der Milch geben können. v. Baumhauer kommt dann zu dem Schluss, dass die Bestimmung der nicht flüchtigen Bestandtheile der Milch in Verbindung mit derjenigen des Fettes und ausserdem, in zweifelhaften Fällen, mit der des Zuckers oder des Caseïns, die einzig gute Methode der Milchprüfung ist. Das Verfahren, welches v. Baumhauer anwendet und beschreibt, ist genau dasselbe, welches er schon vor mehreren Jahren empfohlen hat, und welches im ersten Bande dieser Zeitschrift pag. 253 ausführlich beschrieben wurde. Verf. will seine Methode, den festen Rückstand der Milch zu bestimmen, auch auf den Urin angewendet haben; ich habe jedoch schon in meinem ersten Referat die Gründe angegeben, warum dieses nicht möglich ist.

Ueber den Werth der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig. S. Schenk*) verglich die aus Menschenharn durch die Harnstofftitrirung nach Liebig erhaltenen und auf Stickstoff berechneten Zahlen mit den durch Verbrennung mit Natronkalk erhaltenen Werthen und fand in 8 Bestimmungen, aus je 10 CC. Harn, viermal durch die Verbrennung weniger Stickstoff als durch jene Berechnung und zwar betrug die Differenz 0,009—0,014 Grm. In den übrigen 4 Bestimmungen ergab dagegen die Verbrennung mehr Stickstoff und zwar von 0,001 bis 0,021 Grm. Die Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas, welche ebenfalls dreimal ausgeführt wurde, ergab ziemlich dasselbe Resultat. Hiernach würden bei der üblichen Berechnung des Eiweissumsatzes aus der Harnstoffausscheidung nicht ganz unbeträchtliche Fehler begangen werden.

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften. 1869, p. 853.

Endlich bestimmte der Verf. auch viermal in je 10 CC. Harn den Harnstoff nach der Methode von Heintz und Ragsky und verglich den hieraus berechneten Stickstoff mit dem durch Titrirung und andererseits durch die Verbrennung gefundenen. Jene erste Methode ergab in allen Fällen erheblich (0,0127—0,0366 Grm.) weniger Stickstoff als die Liebig'sche. Da nach Schenk die Heintz'sche Methode richtige Zahlen für den Harnstoff gibt, so hält er die Titrirmethode auch zur Harnstoffbestimmung für ebensowenig genügend wie zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harn.

Auffindung von Alkohol im Urin. Nachdem Lieben*) durch eine Reihe von Untersuchungen festgestellt, dass Menschen- und, soweit man urtheilen kann, auch Thierharn stets eine Substanz enthalten, die sich mit den Wasserdämpfen am Beginn der Destillation verflüchtigt und die mit Jod und Kali Jodoform liefert, so konnte die Erkennung des Alkohols im Harn nicht mehr auf diese Reaction gegründet werden. Lieben versuchte daher, aus Harn, der nach dem Genuss alkoholischer Getränke entleert wird, durch Destillation Alkohol als solchen abzuscheiden. Da der Verf. sich ferner durch viele Versuche vorher überzeugt hatte, dass ohne Alkoholzufuhr sich keine Spur von Alkohol gewinnen lässt, so war dieser Versuch entscheidend. Ein Mann trank in Zeit von 3 Stunden 1430 Grm. rothen Wein. Der im Verlaufe der nächsten 16 Stunden entleerte Harn wurde zum allergrössten Theil aufgefangen, zusammen 1645 Grm., und jede einzelne Harnportion, meist noch ganz frisch, destillirt bis die Jodoformreaction zu verschwinden anfing. Die Destillate wurden vereinigt, mit etwas Schwefelsäure neutralisirt, destillirt und das Destillat so lange aufgefangen, bis es mit Jod und Kali keine merkliche Reaction mehr gab. Die successiven Destillationen wurden mit der Absicht, die flüchtigste Substanz abzuscheiden, in derselben Weise fortgesetzt, mittelst frisch ausgeglühter Holzkohle der Harngeruch beseitigt und nachdem das Harndestillat bereits auf ein kleines Volumen reducirt war und wieder destillirt wurde, durch Eintragen von festem kohlensaurem Kali in die erste Fraction, eine leichtere Schicht abgeschieden. Die von der oberen getrennte untere Schicht wurde mit der zweiten Fraction, die mit Jod und Kali noch immer reagirte, vereinigt und der Destillation unterworfen. Die so erhaltene kleine erste Fraction, mit geschmolzener Pottasche versetzt, schied wieder eine obere Schicht ab,

*) Annalen d. Chem. etc., Supplementbd. 7, p. 236.

die mit der zuerst gewonnenen vereinigt wurde; die untere Schicht ward wieder der zweiten Fraction zugefügt, destillirt und so fortgefahren, so lange sich noch aus den successive erhaltenen ersten Destillatsfractionen durch geschmolzene Pottasche Schichten abscheiden liessen. Die successive gewonnenen kleinen oberen Schichten wurden vereinigt, mittelst geschmolzener Pottasche getrocknet und zuletzt über Natrium destillirt.

Das Product war eine wasserhelle Flüssigkeit von characteristischem Alkoholgeschmack und Geruch, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar war, sich durch Pottasche aus der Lösung abscheiden liess und mit wenig leuchtender bläulicher Flamme brannte. Mit Natrium gab sie unter Wasserstoffentwickelung eine krystallinische Masse, mit Jod und Kali lieferte ihre wässerige Lösung Jodoform. Siedepunkt 78,5°. Die aus dem Harn abgeschiedene Substanz ist also unzweifelhaft Alkohol, ein Resultat, das noch durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

Lieben stellte ferner zahlreiche Versuche an, theils um zu sehen, ob der Uebergang von unverändertem Alkohol in den Harn als normaler Vorgang betrachtet werden muss, theils um zu ermitteln, wie gross die Menge genossenen geistigen Getränks sein muss, um noch den sicheren Nachweis des Alkohols im Harn zu gestatten, endlich um im Vergleich zur genossenen Menge Alkohol einen Begriff von der Menge zu bekommen, die den Organismus unverändert durchwandert. Es stellte sich hierbei heraus, dass man nach dem Genuss von 250 CC. Wein von 9 % Alkohol noch schliesslich durch kohlensaures Kali eine freilich nur sehr kleine Alkoholschicht (weniger als 0,1 CC.) abzuscheiden vermag. Unter 10 Versuchen gelang es 9mal. Beim Genuss noch kleinerer Mengen gelingt die Abscheidung des Alkohols als solchen aus dem Harn nicht mehr leicht. — Man darf sonach als feststehend betrachten, dass nicht blos ausnahmsweise oder in besonderen Fällen, sondern als Regel Alkohol nach Genuss geistiger Getränke in den Harn übergeht. Die Versuche zeigen ferner, dass sowohl bei geringer wie bei reichlicher Dosis die Menge des in den Harn übergehenden Alkohols stets eine relativ kleine ist. In dieser Beziehung drängt sich die Frage auf, ob die in beschriebener Weise mittelst zahlreicher Destillationen und schliesslich durch kohlensaures Kali abgeschiedenen Alkoholschichten einen richtigen Begriff von der Menge des im Harn enthaltenen Alkohols geben, oder ob die befolgte Methode der Abscheidung grosse Verluste mit sich bringt. Directe Versuche zeigten jedoch, dass trotz der langen Reihe von zur Abscheidung nöthigen Operationen, die Verluste nur sehr gering sind, sodass die nach

dem Genuss geistiger Getränke aus dem Harn abgeschiedenen Schichten sehr annähernd die Gesammtmenge des in jedem einzelnen Falle in den Harn übergegangenen Alkohols darstellen.

Oxymandelsäure im Harn. O. Schultzen und L. Riess*) haben in mehreren Fällen von acuter Leberatrophie in dem Urin eine Substanz gefunden, die sie als Oxymandelsäure bezeichnen. Zur Abscheidung derselben wurde der Harn zunächst durch Eindampfen vom Tyrosin und Leucin befreit, die Mutterlauge mit absolutem Alkohol gefällt, der Alkohol verdunstet und der syrupöse Rückstand nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Aether möglichst vollständig erschöpft. Nach dem Verdunsten hinterliess der ätherische Auszug einen braunen dünnflüssigen Rückstand, aus welchem sich, neben braunen öligen Tropfen, lange dünne farblose Nadeln ausschieden. Letztere wurden von Wasser aufgenommen, während die Oeltropfen grösstentheils ungelöst blieben und durch Filtriren entfernt werden konnten. In dem schwach gelblichen Filtrat gab Bleizucker einen geringen flockigen Niederschlag, wodurch färbende Stoffe entfernt wurden. Auf Zusatz von Bleiessig schied das Filtrat sogleich einen reichlichen flockigen Niederschlag ab, der sich nach kurzem Stehen zu einem schwarzen körnigen krystallinischen Pulver verdichtete. Die Verbindung wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem Filtrat krystallisirten nach dem Eindampfen zolllange, farblose, seidenglänzende, sehr biegsame Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant den Schmelzpunkt 162^0 zeigten. Die Säure enthielt Krystallwasser, welches sie zum Theil schon an der Luft, vollständig bei 130^0 verliert. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat destillirten braune, ölige Tropfen ab, welche deutlich nach Phenol rochen und mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung gaben. Der bei 105^0 getrockneten Säure kam die Formel $Є_8 H_8 O_4$ zu. Das Auftreten von Phenol beim Erhitzen mit Kalkhydrat beweist, dass sie der aromatischen Reihe angehört und dass im Benzolkerne selbst kein H durch ΘH ersetzt ist.

Die wahrscheinliche rationelle Formel ist: $Є_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} Є_2 H_3 Θ_3 \\ Θ H \end{array} \right.$, also die Formel der Oxymandelsäure. Da gleichzeitig Tyrosin im Harne enthalten, so könnte sich die Oxymandelsäure aus demselben gebildet haben nach folgender Gleichung:

$$Є_9 H_{11} NΘ_3 + Θ_3 = ЄΘ_2 + NH_3 + Є_8 H_8 Θ_4.$$

*) Ueber acute Phosphorvergiftung u. acute Leberatrophie. Berlin 1869.

Ein in gleicher Weise dargestelltes Aetherextract aus dem Harn bei acuter Phosphorvergiftung hinterliess einen Syrup, aus welchem sich zu Warzen gruppirte, zarte, farblose rhombische Blättchen absetzten. Gereinigt durch Thierkohle etc. lieferten dieselben beim Schmelzen mit Kalium Cyan und bei der Destillation mit Kalk ging ein öliges Product über, welches den Geruch des Anilins besass und sich mit wässeriger Chlorkalklösung schön violett färbte. Zu weiteren Untersuchungen reichte das Material nicht aus; aus dem Auftreten von Anilin folgt aber, dass die Säure der aromatischen Reihe angehört. Das Silbersalz enthielt 33,92 % Ag.

Auffindung und Bestimmung des Broms im Urin. Zur Auffindung des Broms im Urin verfährt man nach Caigniet*) in folgender Weise: Nachdem man den fraglichen Urin in einer Porzellanschale zur Trockne gebracht hat, verkohlt man den Rückstand und erhitzt so lange bis eine Probe, mit heissem Wasser ausgezogen, nach dem Filtriren ein farbloses Filtrat liefert. In der so erhaltenen Flüssigkeit setzt man das vorhandene Brom durch einige Tropfen Chlorwasser in Freiheit und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff oder Aether in bekannter Weise. — Zur quantitativen Bestimmung des Broms benutzt Caigniet eine titrirte Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Zum Ansäuren des wässerigen Auszugs der vorsichtig dargestellten Harnasche benutzt Verf. Citronensäure, welche die vorhandenen Bromverbindungen nicht zersetzt, wohl aber mit unterchlorigsaurem Natron freies Chlor liefert, welches das Brom alsdann in Freiheit setzt. Das frei gewordene Brom wird mit einer genügenden Menge von Schwefelkohlenstoff aufgenommen und dieser von Zeit zu Zeit erneuert. Man hat so immer eine farblose Flüssigkeit und es ist leicht den Punct zu treffen, wo ein weiterer Tropfen der unterchlorigsauren Natronlösung keine Färbung des Schwefelkohlenstoffs mehr bewirkt, womit das Ende des Versuchs angezeigt wird.

Direct im Urin lässt sich das etwa vorhandene Brom in der angegebenen Weise nicht bestimmen, da Aether wie Schwefelkohlenstoff von den Farbstoffen des Urins aufnehmen, wodurch die durch Brom bewirkte Färbung mehr oder weniger verdeckt würde.

Ueber Chylurie. Der von Eggel**) untersuchte Urin zeigte ein exquisit milchähnliches Aussehen, immer mit einem deutlichen Stich ins

---

*) Journ. de Chim. et de Pharm. Juillet 1869, p. 29.

**) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften, 1870, p. 121.

Gelbliche, hatte keinen urinösen, sondern entweder einen sehr schwach faden oder bei nicht ganz frischen Portionen einen entschieden an Schwefelammonium erinnernden Geruch. Beim Stehen setzte sich nach einigen Stunden ein weisskörniges Sediment ab, und nach 24 Stunden hatte sich an der Oberfläche eine intensiv weisse, rahmartige Schicht gebildet. Reaction schwach sauer; spec. Gew. 1,010—1,014. Der frische Urin gerann beim Erhitzen und das Filtrat, welches beim Erhitzen klar blieb, gab auf Zusatz von Essigsäure einen zweiten flockigen Niederschlag. Das Mikroskop zeigte bei 700facher Vergrösserung eine Unmasse allerfeinster, in lebhafter Bewegung begriffener Moleküle und eine mässige Anzahl Vibrionen, in der untersten Schicht rothe und weisse Blutkörperchen und besonders den Fermentzellen ähnliche, runde, stark lichtbrechende Gebilde mit dunkler Contour, etwas kleiner als die farblosen Blutzellen mit wenigen glänzenden Molekülen im Innern. — Eine Quantität Urin von 390 CC. und 1,014 spec. Gew. gab an Aether 2,68 Grm. fette Substanz ab, welche mit Barytwasser einige Stunden lang gekocht wurde. Das Filtrat, durch CO_2 vom Baryt befreit und zur Trockne verdampft, gab an absoluten Alkohol Neurin ab (durch Platinchlorid gefällt) in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande liess sich nach der Veraschung Phosphorsäure nachweisen. Der Rückstand der mit Baryt gekochten Substanzen bestand seiner Hauptmasse nach aus einem amorphen Körper von Seifenconsistenz, welcher mit Wasser geschüttelt stark schäumte. Um etwaiges Cholesterin daraus zu gewinnen, wurde er mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten eine nicht weiter untersuchte Krystallmasse zurückblieb. Somit enthielt nach Eggel der ätherische Auszug des Harns: Fettsäuren, resp. neutrale Fette, Cholesterin (? die Krystallisation wurde ja nicht weiter untersucht! N.) und Lecithin oder dessen Zersetzungsproducte. An Albumin enthielt der mit Aether erschöpfte Harn, welcher sein milchiges Aussehen verloren hatte, 0,627 %; die Coagulation des Eiweisses begann bei 65° C. Eine Probe des Harns, mit Soda genau neutralisirt und mit Wasser stark verdünnt, zeigte deutliche Färbung, welche auf Zusatz von Salzwasser verschwand. Eine andere Probe, in welcher ein Steinsalzkrystall aufgehängt war, schied nach einigen Minuten einen Niederschlag aus, der auf Zusatz von Wasser wieder verschwand; es war also fibrinoplastische oder fibrinogene Substanz vorhanden. Zucker war nicht nachzuweisen.

Verbesserte Methode der Chlorbestimmung im Harn. Zur Entfernung der organischen Stoffe, welche bekanntlich störend auf die Chlorbestimmung im Harn nach Mohr's Methode einwirken, empfiehlt R. Pri-

bram*) die Behandlung des Urins mit übermangansaurem Kali. Setzt man zu einem Harn eine genügende Menge übermangansaures Kali, so tritt beim Erwärmen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, Zerstörung der organischen Substanzen unter Abscheidung brauner Flocken ein, so dass schliesslich die überstehende Flüssigkeit wasserklar erscheint. Die Ausführung ist folgende: 10 CC. Harn werden mit 50 CC. einer Lösung von reinem übermangansaurem Kali (1—2 Grm. im Liter) versetzt und zu gelindem Sieden erhitzt. Die in kurzer Zeit sich ausscheidenden braunen Flocken filtrirt man ab, wäscht mit heissem Wasser aus und benutzt das wasserhelle Filtrat zur Titrirung. Ist die Zerstörung der organischen Substanz genügend erfolgt, so müssen einige Tropfen der Chamäleonlösung eine bleibende Röthung der Flüssigkeit bewirken. Man fügt darauf einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzu, einerseits um den Ueberschuss von Chamäleon zu entfernen, andererseits um das freie Alkali abzustumpfen, und titrirt darauf die vollkommen klare und farblose Flüssigkeit in bekannter Weise mit Silberlösung. Die Resultate die der Verf. einmal nach seiner Methode, das andere Mal nach vorherigem Veraschen des Urinrückstandes mit Salpeter erhielt, stimmen ausgezeichnet überein.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Schönbein'schen Reaction auf Blausäure. Eckmann**) hat auf die bekannte Schönbein'sche***) Reaction auf Blausäure eine Methode gegründet, um bei gerichtlichen Untersuchungen die kleinsten Mengen Blausäure zu entdecken, welche sich zum Theil auf ein von Almén angegebenes Verfahren, freie Blausäure durch Einblasen von Luft aus einer Flüssigkeit auszutreiben, gründet, aber auch die schädliche Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Blausäure, welche Eckmann beobachtete, vermeidet. Das Verfahren ist folgendes: Man bringt die verdächtige

*) Vierteljahresschrift f. prakt. Heilkunde. Bd. 106, p. 101.

**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 32, p. 30.

***) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 67.

Flüssigkeit in einen Kolben, säuert sie an und fügt, sobald sich mit einem Bleipapierstreifen Schwefelwasserstoff entdecken lässt, Kupfervitriollösung hinzu. Das mit Kupfervitriollösung getränkte Guajacpapier bringt man über die Mündung des Kolbens, durchbohrt es mit einer Glasröhre, welche in die Flüssigkeit eintaucht und beobachtet, ob ein tief blauer Fleck entsteht, sobald Luft durch die Glasröhre eingetrieben wird. Mag eine Reaction eintreten oder nicht, man unterwirft darauf die Flüssigkeit der Destillation und behandelt das erhaltene Destillat in derselben Weise. Bei Eckmann's Versuchen wurde die Blausäure auf diese Weise in einer mit 1 Grm. Cyankalium versetzten Mischung von 350 CC. Milch und 50 CC. angesäuertem Wasser, ebenso in einer Mischung von 360 CC. Blut und Wasser mit demselben Blausäuregehalt constatirt. Bei faulem Blut zeigte sich in Folge von Schwefelwasserstoff zwar auf der oberen Seite des Papiers ein blauer, dagegen auf der unteren ein gelbweisser glänzender Flecken. Es scheint aber nach weiteren Versuchen, als ob Schwefelelwasserstoff bei längerer Einwirkung die blaue Farbe ganz zerstören könne. Bei der Destillation muss man sich hüten, zu hohe Temperatur anzuwenden, weil die Dämpfe des siedenden Wassers ebenfalls Guajacpapier bläuen (?). Von anderen Körpern besitzt Ammoniak *) eine ähnliche Reaction, welches aber, da die Flüssigkeit angesäuert wird, nicht zur Wirkung kommen kann; ebensowenig kann freies Chlor in Betracht kommen. Was die Empfindlichkeit der Reaction angeht, so übertrifft sie, was auch Almén hervorhebt, die auf Bildung von Berlinerblau oder Eisenrhodanid beruhenden Blausäurereactionen weit.

Ed. Schaer **), welcher nachgewiesen hat, dass auch eine ganze Reihe organischer und unorganischer Cyanverbindungen die fragliche Reaction mit Guajac und Kupfervitriol geben, hebt hervor, dass zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Blausäure oder löslichen Cyan- und Sulfocyanmetallen die Guajac-Kupfer-Reaction auch so modificirt werden kann, dass entweder eine kleine Menge Guajactinctur vorsichtig auf die zu prüfende Flüssigkeit geschichtet oder aber diese letztere mit einigen Tropfen Guajaclösung bis zur starken Opalisirung versetzt wird. Im ersteren Falle bildet sich an den Berührungsstellen eine blaue, immer breiter werdende Zone, im zweiten nimmt die weissliche Harzausscheidung in wenigen Augenblicken eine hellblaue Farbe an. Für beide Reactionen

*) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 94.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 21 u. Bd. 2, p. 730.

ist jedoch eine verdünnte und sehr empfindliche Guajactinctur erforderlich, welche zweckmässig durch Auflösen von 1 Th. frisch gepulvertem Guajac in 100 Th. absoluten Alkohols bereitet und in schwarzen Gläsern aufbewahrt wird, in welchen sie auch in dieser Verdünnung ihre Empfindlichkeit Jahre lang bewahrt.

Schaer*) bemerkt weiter, dass in der bläuenden Wirkung auf Guajac zwischen gewöhnlichen Kupferoxydsalzen und den verschiedenen Kupfercyaniden nicht ein absoluter Unterschied, sondern nur eine bedeutende Verschiedenheit der Intensität besteht. Aus diesem Grunde sind bei der Nachweisung minimer Cyanmengen Controlversuche stets geboten, da in diesen Fällen relativ concentrirte Kupferlösungen (1 Kupfersulfat in 4—5000 Wasser) angewendet werden müssen, die unter Umständen ebenfalls eine, wenn auch schwächere Reaction hervorzurufen vermögen. Dieselbe Vorsicht empfiehlt sich auch bei der Anwendung von Guajacstreifen (schwedisches Filtrirpapier mit der oben erwähnten Guajactinctur getränkt und getrocknet), die, mit verdünnter Kupferlösung benetzt, sich zur Auffindung gelöster Blausäure, ganz besonders aber zum Nachweis der kleinsten Spuren Blausäuredampfes eignen.

Eug. Lebaigne**) macht darauf aufmerksam, dass das mit Kupfervitriollösung befeuchtete Guajacpapier auch durch viele andere Dämpfe und Lösungen gebläut wird, so z. B. von den Dämpfen der Salpetersäure, der Untersalpetersäure, der unterchlorigen Säure, des Chlorkalks, des Jods, Broms, Ammoniaks und Ozons, ferner von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, Chromsäure, chromsaurem Kali, salpetersaurem und chlorsaurem Kali (langsam), von übermangansaurem Kali und sicherlich noch von einer ganzen Reihe anderer Stoffe. Vergl. auch Schönn (diese Zeitschr. 9. 210).

Nachweisung des Convolvulins und Jalapins in Magen- und Darminhalt oder im Erbrochenen. Nach H. Köhler und G. Zwicke***) gelingt der Nachweis des Convolvulins in folgender Weise. Die fraglichen Objecte werden im Wasserbade getrocknet und direct mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das alkoholische Extract wird zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit dem 3—4fachen Volumen kochenden Wassers behandelt. Geht hierbei Alles in Lösung, so ist Convolvulin jedenfalls nicht zugegen. Scheidet sich dagegen ein weisser, unlöslicher, beim Er-

*) Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 2, p. 730.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. Bd. 9, p. 107.

***) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 32, p. 17.

hitzen schmelzender und dann klebrig zurückbleibender oder auf Zusatz von Schwefelsäure sich amaranthroth färbender Bodensatz ab, so wird derselbe auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und darauf in einem Kölbchen in der Kälte mit Aether, dann mit Benzin in der Kochhitze von vorhandener Verunreinigung befreit. Der Rückstand wird darauf, nachdem alles Benzin abgegossen und der Kolben bei 110^0 getrocknet worden ist, mit Kalilauge aufgenommen und diese Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Ist Convolvulin vorhanden, so geht es in den Amylalkohol über und bleibt nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase als amorphe, wenig gefärbte Masse zurück, die folgende Reactionen zeigen muss.

1) Schwefelsäure bewirkt eine amaranthrothe Farbe.

2) Mit Salpetersäure eingedunstet und mit Schwefelsäure versetzt, tritt ebenfalls Rothfärbung ein.

3) Mit Salzsäure behandelt und mit Schwefelsäure vermischt, tritt eine violette Färbung ein.

4) Die Lösung in Essigsäure wird durch Alaun in Form eines sich als Harztröpfchen am Boden absetzenden milchweissen undurchsichtigen Niederschlags gefällt.

5) Metallsalze bewirken weder in saurer noch in alkoholischer Lösung Fällungen. Nur Silbersalpeter gibt einen, am Licht sofort sich schwärzenden Niederschlag, der in Ammon löslich, dagegen in der Siedehitze und in Salpetersäure unlöslich ist.

Ist der also zu prüfende Rückstand noch sehr gefärbt, so thut man gut, denselben in Essigsäure zu lösen, durch Kali zu fällen, den Niederschlag auszuwaschen, zu trocknen, mit heissem Amylalkohol aufzunehmen und aus letzterem umzukrystallisiren.

Zur Auffindung des Jalapins operirt man ebenso. Wird aber der durch Wasser aus dem alkoholischen Extract abgeschiedene Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen in gepulvertem Zustande mit Aether behandelt, so gehen das Jalapin und vorhandene Fette in diesen über. Nach dem Verdunsten des Aethers wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure, welche die Fette zurücklässt, ausgezogen und die saure Lösung in einem Kolben mit Kalilauge geschüttelt. Entsteht hierbei eine Fällung, so wird diese auf einem Filter gesammelt, getrocknet und wieder mit Aether behandelt. Das beim Verdampfen des letzteren Zurückbleibende wird mit Kalilauge übergossen und diese Lösung mit Aether oder Amyl-

alkohol ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten zurückbleibende amorphe Jalapin ist an folgenden Eigenschaften kenntlich':

1) es ist in Benzin und Petroleumäther nicht unlöslich:

2) wird von Schwefelsäure wie Convolvulin unter Entwickelung eines Geruchs nach Rautenöl gelöst;

3) färbt sich, mit Salpetersäure eingedunstet, auf Zusatz von conc. Schwefelsäure nicht roth, wohl aber

4) beim Verdampfen mit Salzsäure und Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure, kirschroth;

5) wird aus saurer Lösung durch Alaun nicht gefällt (nur ein Opalisiren tritt ein);

6) gibt mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul voluminöse, käsige unlösliche Niederschläge.

Nachweisung der Convolvulaceen-Harze in der Galle. Die Galle wird im Wasserbade eingetrocknet, mit siedendem Alkohol erschöpft, der Alkoholauszug heiss filtrirt und abermals eingetrocknet. Der Rückstand wird, um Cholesterin abzuscheiden, mit kaltem Alkohol behandelt, der Auszug zum Syrup eingedampft und dieser, wie oben beim Convolvulin angegeben, weiter behandelt.

Die Abscheidung des Jalapins gelingt leicht in folgender Weise: Die im Wasserbade zur Trockne gebrachte Galle wird mit Aether erschöpft und dieser Auszug verdunstet. Kalter absoluter Alkohol nimmt, unter Zurücklassung des Cholesterins, nur das Jalapin auf, dessen weitere Reinigung, wie oben angegeben, ausgeführt wird.

Die Nachweisung der Convolvulaceen-Harze im Harn gelingt beim Convolvulin leicht nach der oben beschriebenen Methode. Zum Auffinden des Jalapins wird der eingedampfte Harn mit Aether erschöpft, der Aether verdunstet, der Rückstand in kaltem Alkohol aufgenommen, zur Syrupsconsistenz gebracht, mit Wasser vermischt und das sich Abscheidende wie oben behandelt.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

C. D. Braun.

Atomgewicht des Vanadiums. Dasselbe wurde von H. E. Roscoe*) durch die Reduction des Vanadinpentoxyds (Vanadinsäure) mittelst Wasser-

*) Proceedings of the royal society; Vol. 16, No. 97, p. 220; ausführlicher in Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplementbd. 6, p. 77 ff.

stoffs ermittelt *). Zu einem jeden Versuche wurden immer mehr als 5 Grm. Substanz angewandt. Die Reduction wurde entweder in einer gebogenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase vorgenommen, welche in einem Magnesiabade erhitzt wurde, und welche nach wiederholtem Erhitzen nur 0,0001 Grm. an Gewicht verlor, oder das Pentoxyd wurde in ein Platinschiffchen gebracht und dann in eine Verbrennungsröhre geschoben. Vor der Reduction wurde das fein gepulverte Vanadinpentoxyd erst in einem trockenen Luftstrome so lange gelinde erwärmt, bis das Gewicht vollkommen constant geworden war. Das reducirte Oxyd wurde in dem Wasserstoffstrome vollkommen erkalten lassen und dieses Gas sodann durch trockene Luft verdrängt. So lange das reducirte Oxyd noch nicht vollständig erkaltet ist, absorbirt es, der Luft ausgesetzt, rasch Sauerstoff, fängt an zu glühen und wird oberflächlich zu blauem Oxyd. Das vollkommen erkaltete Oxyd erleidet in trockener Luft während einiger Zeit keine Veränderung. In einem Versuche wurde der Wasserstoff statt durch Luft durch Stickstoff verdrängt und hierbei genau dieselbe Zahl erhalten, wie in den Versuchen, bei welchen Luft angewandt wurde.

Die gebogene Röhre, welche das reducirte Oxyd enthielt, wurde wohl verstopft in den Kasten der Wage gebracht und daselbst eine halbe Stunde vor dem Wägen gelassen. Das Platinschiffchen wurde nach dem Erkalten rasch in ein Probirröhrchen gebracht und dieses gut verstopft. Diese Vorsichtsmaassregeln sind nach dem Verf. durchaus nothwendig, um genaue Resultate zu erhalten, da das Trioxyd sehr hygroskopisch ist.

Das nöthige Wasserstoffgas wurde auf sorgfältige Weise von allen möglichenfalls vorhandenen Beimischungen befreit. Das Pentoxyd, welches für die vier Bestimmungen verwandt wurde, erhielt Verf. durch Rösten von vanadsaurem Ammoniak. Das erhaltene Product enthielt Spuren von Phosphor- und Kieselsäure, welche man in der Weise wegschaffte, dass man die geröstete Masse fein gepulvert mit dem gleichen Gewicht Natrium in einem eisernen Tiegel verpuffte, das reducirte Oxyd sorgfältig mit Wasser und dann mit Salzsäure behandelte, um beigemischtes Eisen zu lösen. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde das Oxyd wieder in die höhere Sauerstoffverbindung verwandelt und wieder im Wasserstoff-

---

*) Als Vanadinpentoxyd V_2O_5 ($O = 16.$) bezeichnet Roscoe die Vanadin-Säure VO_3 ($O = 8.$) von Berzelius. Letzterer fand das Atomgewicht des Vanadins zu 68,5 (Poggend., Ann. Bd. 22 [1831], p. 31). Nach den Versuchen des Verf's. ist aber das von Berzelius als Metall angesprochene Vanadium eine Sauerstoff-Verbindung desselben gewesen.

strome reducirt. Durch Behandeln mit Chlor wurde hieraus das Oxychlorid dargestellt, dasselbe mehreremal destillirt und dann durch Wasser zersetzt. Die erhaltene Säure wurde endlich getrocknet und mit concentrirter reiner Schwefelsäure befeuchtet in einem Platingefässe 10 Tage lang Flusssäuredämpfen ausgesetzt. Die so gereinigte Säure wurde geschmolzen; sie gab beim Erkalten dunkelrothe durchsichtige Krystalle von 5 bis 6 Centimeter Länge. Die Mengen vom angewandten Pentoxyd und die des daraus erhaltenen Trioxyds zeigt nachstehende Zusammenstellung:

	I.	II.	III.	IV.
Angewandt . .	7,7397 Grm.	6,5819 Grm.	5,1895 Grm.	5,0450 Grm.
Erhalten . . .	6,3827 «	5,4296 «	4,2819 «	4,1614 «

Um das Resultat der Bestimmung II. zu bestätigen, wurde das reducirte Oxyd durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrome wieder oxydirt. Die pulverförmige Säure, welche dadurch erhalten wurde, hatte eine glänzend orangerothe Farbe. Statt der ursprünglich genommenen 6,5819 wurden 6,5814 Grm. gefunden. Das Pentoxyd, welches zu Versuch III. diente, war durch Zersetzen von Oxychlorid von einer anderen Darstellung mit Wasser erhalten worden. Die Reduction wurde in einer U-förmigen Röhre von hartem Glase, welche in einem Magnesiabade erhitzt wurde, vorgenommen. Für den Versuch IV. wurde Oxychlorid durch Wasser zersetzt, die erhaltene Säure in das Ammoniaksalz verwandelt, letzteres viermal umkrystallisirt, geröstet und der Rückstand mit Salpetersäure vollständig oxydirt. Die Säure war frei von Phosphor. Durch Behandeln mit Fluorwasserstoff wurde jede Spur von Kieselerde entfernt. Durch einen besonderen Versuch wurde ermittelt, dass die Schwefelsäure, womit die Vanadsäure befeuchtet wurde, ehe man sie den Flusssäuredämpfen aussetzte, beim nochmaligen Glühen vollständig entweicht.

Nimmt man nun als Zusammensetzung der Säure $V_2\Theta_5$ und als die des reducirten Oxyds $V_2\Theta_3$, so erhält man das Atomgewicht nach der

$$\text{Gleichung } x = \frac{8(5b - 3a)}{a - b},$$

worin a das Gewicht der angewandten Säure und b das des reducirten Oxyds bedeutet. Führt man die oben erhaltenen Werthe in diese Gleichung ein, so erhält man nach den vier Bestimmungen die Atomgewichtszahlen 51,257; 51,391; 51,485; 51,353 oder im Mittel 51,371. Das Atomgewicht des Vanadins aus der Reduction des Pentoxydes zu Trioxyd kann man daher gleich 51,4 setzen, mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm$ 0,07.

I. Bestimmung	51,257,	Abweichung vom Mittel	— 0,114
II. «	51,391,	« « «	+ 0,020
III. «	51,485,	« « «	+ 0,114
IV. «	51,353,	« « «	— 0,018
Mittel	51,371.	Mittlerer Fehler	± 0,066.

Das Mittel aus den Versuchszahlen von Berzelius ist für $V_2\Theta_5$ berechnet 52,55 mit dem wahrscheinlichen Fehler von 0,12, während die späteren Bestimmungen von Czudnowicz die höhere Zahl 55,35 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 2,33 ergaben. Die Differenz zwischen den Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius und dem Verf. rührt davon her, dass ersterer sehr wahrscheinlich eine noch phosphorsäurehaltige Vanadsäure anwandte. Verf. hatte Gelegenheit, Ammoniummetavanadat, welches noch von Berzelius herstammt, mittelst Molybdänsäurelösung — dem so feinen Reagens auf Phosphorsäure — zu prüfen; es zeigte sich ziemlich stark phosphorsäurehaltig und frei von Arsensäure.

Das Vanadin geht nach dem Verf. folgende Sauerstoffverbindungen ($\Theta = 16$) ein:

		Verbindungsgew.
$V_2\Theta_2$	Vanadindioxyd s. Vanadyl	134,6
$V_2\Theta_3$	Vanadintrioxyd (Suboxyd von Berzelius)	150,6
$V_2\Theta_4$	Vanadintetroxyd	166,6
$V_2\Theta_5$	Vanadinpentoxyd (Vanadinsäure)	182,6

Ferner existiren noch drei feste Oxychloride:

$V\Theta Cl_2$ Vanadyldichlorid oder Vanadinoxydichlorid,
$V\Theta Cl$ Vanadylmonochlorid oder Vanadinoxymonochlorid,
$V_2\Theta_2Cl$ Divanadylmonochlorid.

Die Substanz, welche Berzelius als Metall betrachtete, ist nach dem Verf. ein Oxyd von der Formel $V\Theta = 67,3$. Das sog. Vanadinchlorid ist ein Oxychlorid $V\Theta Cl_3$.

Reclamation.

Im Bande 8 dieser Zeitschrift, p. 455, wird im Berichte mitgetheilt, dass nach R. Böttger das von C. D. Braun in Vorschlag gebrachte Reagens auf Salpetersäure (Schwefelsäure und schwefelsaures Anilin) sich auch zur Erkennung von Chlorsäure benutzen lasse. Herr C. D. Braun macht mich nun darauf aufmerksam, dass er bereits im Jahre 1867 bei Gelegenheit einer vorläufigen Mittheilung „zur Demonstration der Bildung von Anilinfarben" (Zeitschr. f. Chem. X., p. 276 u. Böttger's polyt. Notizblatt 1867, 213) die genannte Reaction auf Chlorsäure neben anderen angegeben habe. R. F.

Berichtigungen.

In diesem Bande, Seite 188, Zeile 4 von unten setze 227 anstatt 327; Seite 194, Zeile 4 von oben setze 0,281 anstatt 0,285; und Zeile 5 von oben setze 0,014 anstatt 0,010.

Anzeigen.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Eine Zusammenstellung der specifischen Gewichte, welche den einzelnen Graden der allgemeinen Aräometerscalen entsprechen.

Von

Dr. G. Th. Gerlach in Kalk bei Cöln a. Rh.

Einen gegenseitigen Vergleich der allgemeinen Aräometerscalen mit den entsprechenden specifischen Gewichten habe ich schon früher in dieser Zeitschrift im 4. Jahrgang, Seite 1, sowie auch im 5. Jahrgang, Seite 185, unternommen, und habe da, wo es nöthig war, die Fundamentalversuche wiederholt, und Formeln aufgestellt, nach welchen sich die specifischen Gewichte berechnen lassen, die den einzelnen Graden der Aräometerscalen gleichkommen.

Hierdurch war es möglich geworden, eine kritische Sichtung der vielen unter einander abweichenden Tabellen eintreten zu lassen, welche sich in den Hand- und Lehrbüchern über diesen Gegenstand vorfinden und welche namentlich bei dem gebräuchlichsten Aräometer, der Baumé-schen Spindel, eine endlose Confusion herbeigeführt hatten und jedes Urtheil über die Richtigkeit oder Fehlerhaftigkeit der verschiedenen Tabellen trübten.

Bei der hier folgenden Zusammenstellung der specifischen Gewichte, welche den einzelnen Graden der allgemeinen Aräometerscalen entsprechen, kann ich daher einfach auf die beiden oben erwähnten Abhandlungen verweisen, um Wiederholungen von bereits erörterten Gegenständen zu vermeiden.

Die specifischen Gewichte für die Scalen schwerer oder leichter als Wasser wurden nach folgenden Formeln berechnet:

1) Bei den Volumeterscalen nach Gay-Lussac nach der Formel $\frac{100}{n} = s$.

2) Bei der Scale des hundertgradigen Aräometers nach der Formel $\frac{100}{100 \pm n} = s$.

3) Bei der Scale des amtlichen preussischen Aräometers nach Brix gilt die Formel $\frac{400}{400 \pm n} = s.$

4) Bei der Aräometerscale nach Twaddle gilt die Formel

$$\frac{\frac{n}{2} + 100}{100} = s.$$

5) Bei den Aräometerscalen nach Beck gilt die Formel $\frac{170}{170 \pm n} = s.$

6) Die ursprüngliche Scale nach Baumé für Flüssigkeiten schwerer als Wasser (jetzt nicht mehr gebräuchlich) wurde von mir berechnet nach der Formel $\frac{100}{100 - (0{,}66855 \, . \, n)} = s.$ Die so gefundenen specifischen Gewichte beziehen sich auf die Temperatur von 12° R. = 15° C. Der Construction dieses veralteten Instrumentes liegt das specifische Gewicht der 15 proc. Kochsalzlösung 1,11146 bei 15° C. zu Grunde, welches specifische Gewicht dem Grade 15 an Baumé's ursprünglicher Scale für Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, entspricht.

7) Den jetzt gebräuchlichen Baumé'schen Scalen liegt das specifische Gewicht der 10 procentigen Kochsalzlösung zu Grunde. Dasselbe ist

bei 10° R. 1,073596
bei 12° R. 1,073350
bei 14° R. 1,073110

Bei der Scale für leichtere Flüssigkeiten als Wasser gilt nach meinen Ermittelungen die Formel bei 10° R. $\frac{145{,}88}{135{,}88 + n} = s.$

Ich setze hier für einige Grade dieser Scale die specifischen Gewichte neben einander, welche sich nach der von mir aufgestellten Formel berechnen, und welche andererseits früher von Francoeur ermittelt wurden:

	nach eigener Ermittelung.	nach Francoeur's Angaben.
10° Baumé .	1,00000	1,0000
20° « .	0,93585	0,9359
30° « .	0,87943	0,8795
40° « .	0,82943	0,8295
50° « .	0,78481	0,7849
60° « .	0,74474	0,7449
70° « .	0,70857	

Unter diesen Umständen habe ich die unveränderte vollständige Tabelle von Francoeur in nachfolgender Zusammenstellung wiedergegeben. Eine solche glänzende Uebereinstimmung ist gewiss eine sichere Bürgschaft für die Richtigkeit der Fundamentalversuche, und ich lege deshalb einen hohen und ganz besonderen Werth auf die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen, weil die 10procentige Kochsalzlösung heutzutage auch die Grundlage für das Baumé'sche Aräometer für schwerere Flüssigkeiten als Wasser bildet.

Dieses letztere Aräometer pflegt man in der Regel bezüglich auf die Temperatur von 14 ⁰ R. anzufertigen, wiewohl Baumé bei seinen Scalen die Temperatur von 10 ⁰ R. angenommen hat. Ich habe deshalb eine Tabelle berechnet nach der Formel $\frac{100}{100 - (0{,}6813 \,.\, n)} = s$, gleichbedeutend mit der Formel $\frac{146{,}78}{146{,}78 - n} = s$. Dieser Formel liegt das specifische Gewicht der 10procentigen Kochsalzlösung bei 14 ⁰ R. = 1,07311 für 10⁰ Baumé zu Grunde. Hiernach entspricht der Grad 66 Baumé, welcher für die Concentration der englischen Schwefelsäure gültig ist, dem specifischen Gewichte 1,81706.

Nach Schober und Pecher, welche irrthümlicher Weise das specifische Gewicht der 10procentigen Kochsalzlösung zu 1,074 angeben, entspricht der Grad 66 Baumé dem specifischen Gewichte 1,834. Ich führe diess hier an, weil die irrige Ansicht, dieses letztgenannte specifische Gewicht entspreche in Wahrheit dem Grad 66 Baumé, sehr verbreitet ist.

Auf die vielfache Verwechselung des Baumé'schen Aräometers mit dem holländischen Aräometer habe ich schon a. a. O. warnend aufmerksam gemacht.

8) Bei der Scale für das holländische Aräometer gilt die Formel $\frac{144}{144 - n} = s$.

Ich habe die Tabelle unverändert wiedergegeben, wie sie sich nach den Angaben in allen Hand- und Lehrbüchern in der Pharmacopoea batava vorfindet.

9) Ueber die Scale nach Cartier habe ich mich früher ausgesprochen und enthalte mich hier jedes Urtheiles. Die specifischen Gewichte, welche ich für die einzelnen Grade derselben nachstehend angegeben habe, sind unverändert der Tabelle von Francoeur entnommen.

Specifische Gewichte für **schwerere** Flüssigkeiten als Wasser.

Grade.	Volumeterscale nach Gay-Lussac.	Scale des hundertgradigen Aräomet. nach Gay-Lussac.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur 12½° R.	Aräometerscale nach Twaddle.	Aräometerscale nach Beck. 10° R.	Ursprüngliche Scale nach Baumé bei 12° R. = 15° C., jetzt nicht mehr gebräuchl.	Aräometerscale nach Baumé bei 14° R.	Holländische Aräometerscale. 10° R.
0		1,0000	1,0000	1,000	1,0000	1,0000	1,0000	1,000
1		1,0101	1,0025	1,005	1,0059		1,0068	1,007
2		1,0204	1,0050	1,010	1,0119		1,0138	1,014
3		1,0309	1,0076	1,015	1,0180		1,0208	1,022
4		1,0417	1,0101	1,020	1,0241		1,0280	1,029
5		1,0526	1,0127	1,025	1,0303	1,0346	1,0353	1,036
6		1,0638	1,0152	1,030	1,0366		1,0426	1,044
7		1,0753	1,0178	1,035	1,0429		1,0501	1,052
8		1,0870	1,0204	1,040	1,0494		1,0576	1,060
9		1,0989	1,0230	1,045	1,0559		1,0653	1,067
10		1,1111	1,0256	1,050	1,0625	1,0716	1,0731	1,075
11		1,1236	1,0283	1,055	1,0692		1,0810	1,083
12		1,1364	1,0309	1,060	1,0759		1,0890	1,091
13		1,1494	1,0336	1,065	1,0828		1,0972	1,100
14		1,1628	1,0363	1,070	1,0897		1,1054	1,106
15		1,1765	1,0390	1,075	1,0968	1,1115	1,1138	1,116
16		1,1905	1,0417	1,080	1,1039		1,1224	1,125
17		1,2048	1,0444	1,085	1,1111		1,1310	1,134
18		1,2195	1,0471	1,090	1,1184		1,1398	1,143
19		1,2346	1,0499	1,095	1,1258		1,1487	1,152
20		1,2500	1,0526	1,100	1,1333	1,1543	1,1578	1,161
21		1,2658	1,0554	1,105	1,1409		1,1670	1,171
22		1,2821	1,0582	1,110	1,1486		1,1763	1,180
23		1,2987	1,0610	1,115	1,1565		1,1858	1,190
24		1,3158	1,0638	1,120	1,1644		1,1955	1,199
25		1,3333	1,0667	1,125	1,1724	1,2007	1,2053	1,210
26		1,3514	1,0695	1,130	1,1806		1,2153	[illegible]
27		1,3699	1,0724	1,135	1,1888		1,2254	[illegible]
28		1,3889	1,0753	1,140	1,1972		1,2357	1,242
29		1,4085	1,0782	1,145	1,2057		1,2462	1,252
30		1,4286	1,0811	1,150	1,2143	1,2509	1,2569	[illegible]
31		1,4493	1,0840	1,155	1,2230		1,2677	1,275
32		1,4706	1,0870	1,160	1,2319		1,2788	[illegible]
33		1,4925	1,0899	1,165	1,2409		1,2901	1,298
34		1,5152	1,0929	1,170	1,2500		1,3015	1,309
35		1,5385	1,0959	1,175	1,2593	1,3055	1,3131	1,321
36		1,5625	1,0989	1,180	1,2687		1,3250	1,334
37		1,5873	1,1019	1,185	1,2782		1,3370	1,346
38		1,6129	1,1050	1,190	1,2879		1,3494	1,359
39		1,6393	1,1080	1,195	1,2977		1,3619	1,372
40		1,6667	1,1111	1,200	1,3077	1,3650	1,3746	[illegible]

Specifische Gewichte für **schwerere** Flüssigkeiten als Wasser.

Grade	Volumeterscale nach Gay-Lussac.	Scale des hundertgradigen Aräomet. nach Gay-Lussac.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur 12½° R.	Aräometerscale nach Twaddle.	Aräometerscale nach Beck. 10° R.	Ursprüngliche Scale nach Baumé bei 12° R. = 15° C., jetzt nicht mehr gebräuchl.	Aräometerscale nach Baumé bei 14° R.	Holländische Aräometerscale. 10° R.
40		1.6667	1.1111	1.200	1.3077	1.3650	1.3746	1.384
41		1.6949	1.1142	1.205	1.3178		1.3876	1.398
42		1.7241	1.1173	1.210	1.3281		1.4009	1.412
43		1.7544	1.1204	1.215	1.3386		1.4143	1.426
44		1.7857	1.1236	1.220	1.3492		1.4281	1.440
45		1.8182	1.1268	1.225	1.3600	1.4303	1.4421	1.454
46		1.8519	1.1299	1.230	1.3710		1.4564	1.470
47		1.8868	1.1331	1.235	1.3821		1.4710	1.485
48		1.9231	1.1364	1.240	1.3934		1.4860	1.501
49		1.9608	1.1396	1.245	1.4050		1.5012	1.516
50	2,0000	2.0000	1.1429	1.250	1.4167	1.5021	1.5167	1.532
51	1,9608		1.1461	1.255	1.4286		1.5325	1.549
52	1,9231		1.1494	1.260	1.4407		1.5487	1.566
53	1.8868		1.1527	1.265	1.4530		1.5652	1.583
54	1.8519		1.1561	1.270	1.4655		1.5820	1.601
55	1,8182		1.1594	1.275	1.4783	1.5816	1.5993	1.618
56	1,7857		1.1628	1.280	1.4912		1.6169	1.637
57	1.7544		1.1662	1.285	1.5044		1.6349	1.656
58	1,7241		1.1696	1.290	1.5179		1.6533	1.676
59	1.6949		1.1730	1.295	1.5315		1.6721	1.695
60	1.6667		1.1765	1.300	1.5454	1.6698	1.6914	1.714
61	1.6393		1.1799	1.305	1.5596		1.7111	1.736
62	1.6129		1.1834	1.310	1.5741		1.7313	1.758
63	1.5873		1.1869	1.315	1.5888		1.7520	1.779
64	1.5625		1.1905	1.320	1.6038		1.7731	1.801
65	1.5385		1.1940	1.325	1.6190	1.7685	1.7948	1.823
66	1.5152		1.1976	1.330	1.6346	1.7897	1.8171	1.847
67	1.4925		1.2012	1.335	1.6505		1.8398	1.872
68	1.4706		1.2048	1.340	1.6667		1.8632	1.897
69	1.4493		1.2085	1.345	1.6832		1.8871	1.921
70	1,4286		1.2121	1,350	1.7000	1.8796	1.9117	1.946
71	1.4085		1.2158	1.355	1.7172		1.9370	1.974
72	1.3889		1.2195	1.360	1.7347		1.9629	2.002
73	1.3699		1.2232	1.365	1.7526		1.9895	2.031
74	1.3514		1.2270	1.370	1.7708		2.0167	2.059
75	1.3333		1.2308	1.375	1.7895		2.0149	2.087
76	1.3158		1.2346	1.380	1.8085	•		
77	1.2987		1.2384	1,385				
78	1.2821		1.2422	1.390				
79	1.2658		1.2461	1.395				
80	1.2500		1.2500	1.400				

Specifische Gewichte für **schwerere** Flüssigkeiten als Wasser.

Grade.	Volumeterscale nach Gay-Lussac.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur 12½° R.	Aräometerscale nach Twaddle.	Grade.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur 12½° R.	Aräometerscale nach Twaddle.	Grade.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur 12½° R.	Aräometerscale nach Twaddle.
80	1.2500	1.2500	1.400	120	1,4286	1,600	160	1,6667	1,800
81	1,2346	1,2539	1.405	121	1,4337	1,605	161	1,6736	1,805
82	1.2195	1,2579	1.410	122	1,4388	1,610	162	1,6807	1,810
83	1.2048	1.2618	1.415	123	1.4440	1,615	163	1,6878	1,815
84	1,1905	1,2658	1,420	124	1,4493	1,620	164	1,6949	1,820
85	1.1765	1,2698	1.425	125	1,4545	1,625	165	1,7021	1,825
86	1.1628	1.2739	1.430	126	1.4599	1,630	166	1,7094	1,830
87	1.1494	1,2780	1.435	127	1,4652	1,635	167	1,7167	1,835
88	1.1364	1.2821	1.440	128	1.4706	1,640	168	1,7241	1,840
89	1.1236	1.2862	1.445	129	1.4760	1,645	169	1,7316	1,845
90	1,1111	1.2903	1.450	130	1.4815	1,650	170	1,7391	1,850
91	1.0989	1.2945	1.455	131	1,4870	1,655	171	1,7467	1,855
92	1,0870	1.2987	1.460	132	1,4925	1,660	172	1,7544	1,860
93	1,0753	1.3029	1.465	133	1,4981	1,665	173	1,7621	1,865
94	1,0638	1.3072	1.470	134	1.5038	1,670	174	1,7699	1,870
95	1,0526	1,3115	1,475	135	1,5094	1,675	175	1,7778	1,875
96	1,0417	1,3158	1.480	136	1,5152	1,680	176	1,7857	1,880
97	1,0309	1,3201	1.485	137	1,5209	1,685	177	1,7937	1,885
98	1,0204	1,3245	1,490	138	1,5267	1,690	178	1,8018	1,890
99	1,0101	1,3289	1,495	139	1,5326	1,695	179	1,8100	1,895
100	1,0000	1,3333	1,500	140	1,5385	1,700	180	1,8182	1,900
101		1,3378	1,505	141	1,5444	1,705	181	1,8265	1,905
102		1,3423	1,510	142	1,5504	1,710	182	1,8349	1,910
103		1,3468	1,515	143	1,5564	1,715	183	1,8433	1,915
104		1,3514	1,520	144	1,5625	1,720	184	1,8519	1,920
105		1,3559	1,525	145	1,5686	1,725	185	1,8605	1,925
106		1,3605	1,530	146	1,5748	1,730	186	1,8692	1,930
107		1,3652	1,535	147	1,5810	1,735	187	1,8779	1,935
108		1,3699	1,540	148	1,5873	1,740	188	1,8868	1,940
109		1,3746	1,545	149	1,5936	1,745	189	1,8957	1,945
110		1,3793	1,550	150	1,6000	1,750	190	1,9048	1,950
111		1,3841	1,555	151	1,6064	1,755	191	1,9139	1,955
112		1,3889	1,560	152	1,6129	1,760	192	1,9231	1,960
113		1,3937	1,565	153	1,6194	1,765	193	1,9324	1,965
114		1,3986	1,570	154	1,6260	1,770	194	1,9417	1,970
115		1,4035	1,575	155	1,6326	1,775	195	1,9512	1,975
116		1,4085	1,580	156	1,6393	1,780	196	1,9608	1,980
117		1,4134	1,585	157	1,6461	1,785	197	1,9704	1,985
118		1,4184	1,590	158	1,6529	1,790	198	1,9802	1,990
119		1,4235	1,595	159	1,6598	1,795	199	1,9900	1,995
120		1,4286	1,600	160	1,6667	1,800	200	2,0000	2,000

Specifische Gewichte für **leichtere** Flüssigkeiten als Wasser.

Scale des hundertgradigen Aräomet. nach Gay-Lussac.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur 12⅖° R.	Aräometerscale nach Beck. 10° R.	Holländ. Aräometerscale. 10° R.	Aräometerscale nach Baumé. 10° R.	Aräometerscale nach Cartier. 10° R.
1,0000	1,0000	1,0000	1,000		
0,9901	0,9975	0,9941	0,993		
0,9804	0,9950	0,9883	0,986		
0,9709	0,9926	0,9826	0,979		
0,9615	0,9901	0,9770	0,972		
0,9524	0,9877	0,9714	0,966		
0,9434	0,9852	0,9659	0,960		
0,9346	0,9828	0,9604	0,953		
0,9259	0,9804	0,9550	0,947		
0,9174	0,9780	0,9497	0,941		
0,9091	0,9756	0,9444	0,935	1,0000	
0,9009	0,9732	0,9392	0,929	0,9932	
0,8929	0,9709	0,9340	0,923	0,9865	
0,8850	0,9685	0,9289	0,917	0,9799	
0,8772	0,9662	0,9239	0,911	0,9733	0,9764
0,8696	0,9639	0,9189	0,905	0,9669	0,9695
0,8621	0,9615	0,9139	0,900	0,9605	0,9627
0,8547	0,9592	0,9090	0,894	0,9542	0,9560
0,8475	0,9569	0,9042	0,888	0,9480	0,9493
0,8403	0,9547	0,8994	0,883	0,9420	0,9427
0,8333	0,9524	0,8947	0,878	0,9359	0,9363
0,8264	0,9501	0,8900	0,872	0,9300	0,9299
0,8197	0,9479	0,8854	0,867	0,9241	0,9237
0,8130	0,9456	0,8803	0,862	0,9183	0,9175
0,8065	0,9434	0,8762	0,857	0,9125	0,9114
0,8000	0,9412	0,8718	0,852	0,9068	0,9054
0,7937	0,9390	0,8673	0,847	0,9012	0,8994
0,7874	0,9368	0,8629	0,842	0,8957	0,8935
0,7813	0,9346	0,8585	0,837	0,8902	0,8877
0,7752	0,9324	0,8542	0,832	0,8848	0,8820
0,7692	0,9302	0,8500	0,827	0,8795	0,8763
0,7634	0,9281	0,8457	0,822	0,8742	0,8707
0,7576	0,9259	0,8415	0,818	0,8690	0,8652
0,7519	0,9238	0,8374	0,813	0,8639	0,8598
0,7463	0,9217	0,8333	0,808	0,8588	0,8545
0,7407	0,9195	0,8292	0,804	0,8538	0,8491
0,7353	0,9174	0,8252	0,800	0,8488	0,8439
0,7299	0,9153	0,8212	0,795	0,8439	0,8387
0,7246	0,9132	0,8173	0,791	0,8391	0,8336
0,7194	0,9112	0,8133	0,786	0,8343	0,8286
0,7143	0,9091	0,8095	0,782	0,8295	

Grade.	Scale des hundertgradigen Aräomet. nach Gay-Lussac.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur 12⅖° R.	Aräometerscale nach Beck. 10° R.	Holländ. Aräometerscale. 10° R.	Aräometerscale nach Baumé. 10° R.
40	0,7143	0,9091	0,8095	0,782	0,8295
41	0,7092	0,9070	0,8061	0,778	0,8249
42	0,7042	0,9050	0,8018	0,774	0,8202
43	0,6993	0,9029	0,7981	0,770	0,8156
44	0,6944	0,9009	0,7944	0,765	0,8111
45	0,6897	0,8989	0,7907	0,761	0,8066
46	0,6849	0,8969	0,7871	0,757	0,8022
47	0,6803	0,8949	0,7834	0,753	0,7978
48	0,6757	0,8929	0,7799	0,750	0,7935
49	0,6711	0,8909	0,7763	0,746	0,7892
50	0,6667	0,8889	0,7727	0,742	0,7849
51		0,8869	0,7692	0,738	0,7807
52		0,8850	0,7658	0,734	0,7766
53		0,8830	0,7623	0,730	0,7725
54		0,8811	0,7589	0,727	0,7684
55		0,8791	0,7556	0,723	0,7643
56		0,8772	0,7522	0,720	0,7604
57		0,8753	0,7489	0,716	0,7565
58		0,8734	0,7456	0,712	0,7526
59		0,8715	0,7423	0,709	0,7487
60		0,8636	0,7391	0,705	0,7449
61		0,8677	0,7359		
62		0,8658	0,7328		
63		0,8639	0,7296		
64		0,8621	0,7265		
65		0,8602	0,7234		
66		0,8584	0,7203		
67		0,8565	0,7173		
68		0,8547	0,7142		
69		0,8529	0,7112		
70		0,8511	0,7083		
71		0,8493			
72		0,8475			
73		0,8457			
74		0,8439			
75		0,8421			
76		0,8403			
77		0,8386			
78		0,8368			
79		0,8351			
80		0,8333			

Specifische Gewichte für leichtere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade.	Volumeterscale nach Gay-Lussac.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur $12\frac{2}{5}$° R.	Grade.	Volumeterscale nach Gay-Lussac.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur $12\frac{2}{5}$° R.	Grade.	Scale des amtlichen preuss. Aräometers nach Brix. Normaltemperatur [illegible]
80		0,8333	120	0,8333	0,7692	160	0,7143
81		0,8316	121	0,8264	0,7678	161	0,7130
82		0,8299	122	0,8197	0,7663	162	0,7117
83		0,8282	123	0,8130	0,7648	163	0,7105
84		0,8264	124	0,8065	0,7634	164	[illegible]
85		0,8247	125	0,8000	0,7619	165	0,7080
86		0,8230	126	0,7937	0,7605	166	[illegible]
87		0,8214	127	0,7874	0,7590	167	[illegible]
88		0,8197	128	0,7813	0,7576	168	[illegible]
89		0,8180	129	0,7752	0,7561	169	[illegible]
90		0,8163	130	0,7692	0,7547	170	[illegible]
91		0,8147	131	0,7634	0,7533	171	[illegible]
92		0,8130	132	0,7576	0,7519	172	[illegible]
93		0,8114	133	0,7519	0,7505	173	[illegible]
94		0,8097	134	0,7463	0,7491	174	[illegible]
95		0,8081	135	0,7407	0,7477	175	[illegible]
96		0,8065	136	0,7353	0,7463	176	[illegible]
97		0,8048	137	0,7299	0,7449	177	[illegible]
98		0,8032	138	0,7246	0,7435	178	[illegible]
99		0,8016	139	0,7194	0,7421	179	[illegible]
100	1,0000	0,8000	140	0,7143	0,7407	180	[illegible]
101	0,9901	0,7984	141	0,7092	0,7394	181	[illegible]
102	0,9804	0,7968	142	0,7042	0,7380	182	[illegible]
103	0,9709	0,7952	143	0,6993	0,7366	183	[illegible]
104	0,9615	0,7937	144	0,6944	0,7353	184	[illegible]
105	0,9524	0,7921	145	0,6897	0,7339	185	[illegible]
106	0,9434	0,7905	146	0,6849	0,7326	186	[illegible]
107	0,9346	0,7890	147	0,6803	0,7313	187	[illegible]
108	0,9259	0,7874	148	0,6757	0,7299	188	[illegible]
109	0,9174	0,7859	149	0,6711	0,7286	189	[illegible]
110	0,9091	0,7843	150	0,6667	0,7273	190	[illegible]
111	0,9009	0,7828	151		0,7260	191	[illegible]
112	0,8929	0,7813	152		0,7246	192	[illegible]
113	0,8850	0,7797	153		0,7233	193	[illegible]
114	0,8772	0,7782	154		0,7220	194	[illegible]
115	0,8696	0,7767	155		0,7207	195	[illegible]
116	0,8621	0,7752	156		0,7194	196	[illegible]
117	0,8547	0,7737	157		0,7181	197	[illegible]
118	0,8475	0,7722	158		0,7168	198	[illegible]
119	0,8403	0,7707	159		0,7156	199	[illegible]
120	0,8333	0,7692	160		0,7143	200	[illegible]

Ueber quantitative Bestimmung der Kohlensäure.

Von

Dr. P. Wagner,

Assistent am agricultur-chemischen Laboratorium in Göttingen.

Von Herrn Professor Franz Schulze in Rostock ist in den landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen Bd. X, S. 515, und Bd. XII, S. 1, eine neue Methode der quantitativen Bestimmung der Kohlensäure mit fast absolut genauen Resultaten veröffentlicht worden. Nach demselben Verfahren und mit gleich construirtem Apparate arbeitete ich in diesem Sommer und erhielt in gleicher Weise Ergebnisse, welche die Befolgung dieser Methode bei allen genaueren Kohlensäure-Bestimmungen, besonders bei solchen, wo es sich um den quantitativen Nachweis sehr geringer Mengen handelt, empfehlen.

Da aber unter Benutzung des von Professor Schulze construirten Apparates nur bei grosser Vorsicht und Uebung sichere Resultate erhalten werden, habe ich später in der Zusammensetzung desselben die weiter unten beschriebenen Aenderungen angebracht, durch welche bei gleicher Genauigkeit der Bestimmungs-Resultate eine grössere Bequemlichkeit und Zuverlässigkeit der Methode erzielt wird.

Das schon von Pettenkofer eingeführte Princip, welches der von Prof. Schulze empfohlenen Methode zu Grunde liegt, besteht in der Absorption der Kohlensäure durch titrirte und abgemessene Barytlösung, darauf folgender volumetrischer Bestimmung des ungesättigten Baryts durch titrirte Oxalsäurelösung und Berechnung der Kohlensäure aus den so erhaltenen Daten.

Als Absorptionsgefäss diente bei den Versuchen des Herrn Professor Schulze ein Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat, dessen mittlere kleine Kugel um eine Anzahl von drei solchen, in gerader Richtung aneinander gereihten Kugeln vermehrt war. Die zu bestimmende Kohlensäure wurde mittelst eines sehr langsamen, zwei Stunden lang währenden Stromes kohlensäurefreier Luft durch die im Kugelapparat, respective einer Verbindung von zwei solchen Apparaten, enthaltene Barytlösung getrieben. Diese wurde dann in ein kleines, mit dünner, leicht zu durch-

Fig. 14.

stechender Kautschukplatte überbundenes Kochfläschchen gegossen, dessen eingeschlossene Luft zuvor durch ein hineingehängtes Stückchen Aetzkali von Kohlensäure befreit worden war. Der ausgeleerte Kugelapparat wurde mit gekochtem heissem Wasser ausgespült, das Spülwasser mit der Barytlösung vereinigt, das Ganze mit etwas Curcumatinktur, und darauf so lange mit titrirter Oxalsäurelösung versetzt, bis die kurz vor dem Sättigungspunkt eintretende dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit in eine hellgelbe übergegangen war.

Anstatt die im Titrirfläschchen enthaltene Luft durch Hineinhängen eines an einem Draht befestigten Stückes Aetzkali zu reinigen, zog ich es vor, einen Strom kohlensäurefreier Luft durch die Flasche zu saugen um auf bequemere Weise dasselbe zu erreichen.

Das Umgiessen der Barytlösung und das sorgfältige Ausspülen des Kugelapparats ist aber unbequem, um so mehr, weil es sehr schnell und subtil geschehen muss, damit nicht durch Zutritt atmosphärischer Kohlensäure ein Fehler entstehe. Ich versuchte deshalb, eine Absorptionsvorrichtung zu construiren, welche das Umfüllen der Barytlösung zum Zweck der Titrirung unnöthig macht. Ferner erschien es mir rathsam und erwies sich durch spätere Versuche auch als zweckmässig, die aus dem zeitweilig bis zum Kochen erhitzten Entwickelungsgefäss kommende Kohlen-

säure durch ein längeres, nach aufwärts gebogenes Rohr zu leiten, bevor sie in die Barytlösung gelangt, um die durch Wasserdämpfe etwa mitgerissenen flüssigen Säuren sicher zurückzuhalten.

In Fig. 14 sind die Vorrichtungen dargestellt.

Die mit concentrirter Barytlösung angefüllte Flasche A mit der U-förmig gebogenen, mit Natronkalk gefüllten Röhre D dient zur Reinigung der atmosphärischen Luft von Kohlensäure. B, ein Kochfläschchen von 150 CC. Inhalt, ist Entwickelungsgefäss und steht durch das 30 Cm. lang aufwärts gebogene Rohr e mit C in Verbindung.

Wie die Abbildung zeigt, ist C ein langbauchiges Kölbchen, welches circa 200 CC. Flüssigkeit zu fassen vermag. Es enthält ein wenig metallisches Quecksilber und darüber die titrirte Barytlösung, in welche das nahe unter der Oberfläche des Quecksilbers mündende und zu einer feinen Spitze mit sehr enger Oeffnung ausgezogene Rohr h den kohlensäurehaltigen Luftstrom leitet. Das Quecksilber verhindert eine Verstopfung der engen Oeffnung und bewirkt eine Zertheilung des Luftstroms in die feinsten Bläschen.

Das knieförmig gebogene Rohr k mündet unmittelbar unterhalb des Pfropfens; seine nach aussen gehende Mündung ist mit Kautschukschlauch und eingestecktem Stückchen eines Glasstabes dicht verschlossen. Das 11 Mm. weite und 20 Cm. lange Rohr F, welches bis i mit erbsengrossen Glasstückchen angefüllt ist, läuft unten in eine ungefähr 16 Cm. lange Verengung aus, welche im Bauche des Kölbchens mündet, und ist oben mit der U-förmigen Natronkalk-Röhre G verbunden. An diese endlich schliesst sich bei l ein Bunsen'scher Saugapparat (Flaschenvorrichtung), der auf der Zeichnung fehlt.

Das Wesentliche in der Ausführung der Bestimmungsmethode ergibt sich schon aus der Construction des Apparats.

Nachdem das Untersuchungsobject, z. B. ein Stückchen Kalkspath, in das Entwickelungsgefäss gebracht und mit ungefähr 10 CC. gekochten destillirten Wassers übergossen ist, werden durch den wieder vollständig zusammengesetzten Apparat 2 Liter kohlensäurefreier Luft innerhalb einer halben Stunde gesogen. Dann wird das Rohr F durch Abheben des Kautschukpfropfens bei m, und das Rohr k durch Abziehen des verstopften Kautschukschlauchs geöffnet, durch F titrirte Barytlösung gegossen und darauf bei m und k schnell wieder geschlossen. Nachdem nun durch d eine hinreichende Menge verdünnter Salzsäure in das Entwickelungsgefäss gebracht und der Quetschhahn darauf wieder geschlossen

ist, wird der Saugapparat in Thätigkeit gesetzt. Dieser muss so regulirt werden, dass er innerhalb einer Stunde 1 Liter Wasser abfliessen lässt. Ohne den Luftstrom zu unterbrechen, wird nach einer halben Stunde der Inhalt der Entwickelungsflasche bis zum beginnenden Kochen erhitzt und dann wieder erkalten gelassen. Nachdem der Aspirator $2^1/_2$ Stunde lang, von Beginn der Kohlensäureentwickelung an gerechnet, ununterbrochen gewirkt hat, wird er geschlossen, die Absorptionsvorrichtung bei m und k geöffnet, und das im Rohr F hängengebliebene Barytwasser mit 50 bis 60 CC. gekochten und noch heissen destillirten Wassers in das Kölbchen gespült. Nachdem nun die Röhrenverbindung bei n durch Abziehen des Kautschukschlauchs aufgehoben ist, wird auch der Kautschukpfropfen des Absorptionskölbchens gelöst, durch n etwas destillirtes Wasser gespült, die Spitzen h und o abgespritzt und der Inhalt des Kölbchens C, nachdem einige Tropfen mässig concentrirter Curcumatinktur hinzugegossen sind, sofort mit soviel titrirter Oxalsäurelösung versetzt, bis die scharf markirte Endreaktion eintritt.

Controlversuche mit kohlensauren Salzen.

A. Versuche mit kohlensaurem Kalk. (Isländischem Doppelspath.)

Die zu diesen Versuchen dienende Barytlösung war so normirt, dass 20 CC. derselben durch 108 CC. einer Oxalsäurelösung gesättigt wurden, welche im Liter 2 Grm. krystallisirter Säure enthielt.

Ein CC. der Oxalsäurelösung enthielt demnach 0,002 Grm. kryst. Oxalsäure, entsprechend 0,0006984 Grm. Kohlensäure.

1) Aus einem Stückchen Isländischen Doppelspaths, welches 0,1204 Grm. wog, wurde die Kohlensäure bestimmt, indem 20 CC. der Barytlösung vorgeschlagen waren.

Zum Rücktitriren der Barytlösung waren 32,4 CC. Oxalsäurelösung erforderlich; der vom Baryt gebundenen Kohlensäure entsprechen also (108 — 32,4 =) 75,6 CC. Oxalsäurelösung, woraus sich (75.6 × 0,0006984 =) 0,0528 Grm. Kohlensäure berechnen, statt der verlangten 0,05296 Grm. Es sind demnach 0,00016 Grm. Kohlensäure zu wenig gefunden.

2) Zur Bestimmung genommen 0,0632 Grm. CaO,CO_2
= 0,02781 Grm. CO_2.

Vorgeschlagen 20 CC. Barytlösung, entsprechend
108,0 CC. Oxalsäurelösung.

Zum Rücktitriren
verbraucht . . 68,5 « «

39,5 CC. Oxalsäurelösung = 0,02758 « «

Differenz = 0,00023 Grm. CO_2.

3) Zur Bestimmung genommen 0,0652 Grm. CaO,CO_2
= 0,02869 Grm. CO_2.

Vorgeschlagen 20 CC. Barytlösung, entsprechend
108,0 CC. Oxalsäurelösung.

Zum Rücktitriren
verbraucht . . 67,2 « «

40,8 CC. Oxalsäurelösung = 0,02856 « «

Differenz = 0,00013 Grm. CO_2.

B. Versuche mit kohlensaurem Kali.

1,4931 Grm. geschmolzenes kohlensaures Kali wurde in 500 CC. gekochten und unter kohlensäurefreier Luft wieder erkalteten, destillirten Wassers gelöst. 1 CC. dieser Lösung enthielt also 0,002986 Grm. KO,CO_2, entsprechend 0,0009493 Grm. CO_2.

1) Zur Bestimmung genommen 50 CC. Kalilösung = 0,04746 Grm. CO_2.

Vorgeschlagen 20 CC. Barytlösung, entsprechend
108,0 CC. Oxalsäurelösung.

Zum Rücktitriren
verbraucht . . 40,2 « «

67,8 CC. Oxalsäurelösung = 0,04735 « «

Differenz = 0,00011 Grm. CO_2.

2) Zur Bestimmung genommen 25 CC. Kalilösung = 0,02373 Grm. CO_2.

Vorgeschlagen 10 CC. Barytlösung *), entsprechend
54,0 CC. Oxalsäurelösung.

Zum Rücktitriren
verbraucht . . 20,0 « «

34,0 CC. Oxalsäurelösung = 0,02374 « «

Differenz = 0,00001 Grm. CO_2.

*) Bei allen angeführten Bestimmungen enthielt der Absorptionsapparat 20 CC. Flüssigkeit; bei Anwendung einer geringeren Menge der Barytlösung wurden die fehlenden CC. durch destillirtes kohlensäurefreies Wasser ersetzt, welches dann vor der Barytlösung in den Apparat gegossen wurde.

C. Versuche mit kohlensaurem Natron.

1,3791 Grm. geschmolzenes kohlensaures Natron wurden in 500 CC. gekochten und unter kohlensäurefreier Luft wieder erkalteten, destillirten Wassers gelöst. 1 CC. dieser Lösung enthielt also 0,027582 Grm. NaO,CO_2 entsprechend 0,001145 Grm. CO_2.

1) Zur Bestimmung genommen 25 CC. der Natronlösung = 0,028625 Grm. CO_2.

Vorgeschlagen 15 CC. der Barytlösung, entsprechend 81,0 CC. Oxalsäurelösung.

Zum Rücktitriren verbraucht . . 40,2 « «

40,8 CC. Oxalsäurelösung = 0,028495 « «

Differenz = 0,000130 Grm. CO_2.

2) (Für diesen und den folgenden Versuch wurde Barytlösung und Oxalsäurelösung von halber Stärke angewandt.)

Zur Bestimmung genommen 10 CC. der Natronlösung = 0,01145 Grm. CO_2.

Vorgeschlagen 10 CC. Barytlösung, entsprechend 54,0 CC. Oxalsäurelösung.

Zum Rücktitriren verbraucht . . 22,0 « «

32,0 CC. Oxalsäurelösung = 0,01117 « «

Differenz = 0,00027 Grm. CO_2.

3) Zur Bestimmung genommen 5 CC. Natronlösung = 0,005725 Grm. CO_2.

Vorgeschlagen 10 CC. Barytlösung, entsprechend 54,0 CC. Oxalsäurelösung.

Zum Rücktitriren verbraucht . . 37,9 « «

16,1 CC. Oxalsäurelösung = 0,005622 « «

Differenz = 0,000103 Grm. CO_2.

Ein Mittel, oxalsauren Kalk rasch absitzen und filtrirbar zu machen.

Von

Dr. F. Muck.

Die Bestimmung des Kalks als Oxalat erfordert bekanntlich einige Vorsichtsmaassregeln, die man nicht allein selten ungestraft unterlässt, sondern die auch Kalkbestimmungen keineswegs zu den rasch ausführbaren machen.

Um das Trübedurchlaufen zu verhüten, ist es nothwendig, den (am besten heiss gefällten) Niederschlag

1) vollständig absitzen zu lassen — was oft sehr lange dauert,
2) nur mit heissem Wasser auf's Filter zu bringen, und dann auch
3) erst nach völligem Ablaufen neue Quantitäten aufzugeben.

Ein weiterer, oft nicht zu vermeidender Uebelstand ist endlich noch ein theilweises sehr festes Anhaften des Niederschlags an der Glaswand, was ein abermals zeitraubendes Lösen in Salzsäure und Wiederfällen mit Ammon nöthig macht.

Mehrfach beobachtete ich, dass der oxalsaure Kalk bei Gegenwart minimaler Mengen von Thonerde gefällt, eine ganz auffällig flockige Beschaffenheit zeigt. In solchem Falle findet in oft weniger als einer Minute völlig klares Absitzen, niemals Anhaften an der Gefässwand statt, und der Niederschlag lässt sich ohne alle Vorsichtsmaassregeln unmittelbar nach der Fällung klar filtriren und auswaschen. (Vorausgesetzt natürlich, dass man ein nicht gar zu poröses Papier anwendet.)

Aus der nachstehenden kleinen Versuchsreihe lässt sich das verschiedene Verhalten der Kalkniederschläge bei An- und Abwesenheit von Thonerde unter wechselnden Bedingungen ersehen.

Zu den Versuchen wurden verwandt:

1) je 100 CC. einer Chlorcalciumlösung, 0,5 Grm. CaO enthaltend,
2) « « « « Ammoniumoxalatlösung, 2,6 Grm. Salz enthaltend (also Ueberschuss),
3) eine Lösung von reinem Kalialaun, welche im CC. 0,046 Grm. Alaun = 0,005 Grm. Al_2O_3 enthielt,
4) Ammoniakflüssigkeit von 0,925 sp. G.

I. 100 CC. Kalklösung mit 100 CC. Oxalatlösung kalt gemischt, dann 2 CC. Ammoniak zugesetzt.

II. 100 CC. Kalklösung mit 100 CC. Oxalatlösung heiss gemischt, dann 2 CC. Ammoniak zugesetzt.

III. 100 CC. Kalklösung mit 100 CC. Oxalatlösung kalt gemischt, 5 CC. Alaunlösung und dann 2 CC. Ammoniak zugesetzt.

IV. 100 CC. Kalklösung mit 100 CC. Oxalatlösung heiss gemischt, 5 CC. Alaunlösung und dann 2 CC. Ammoniak zugesetzt.

V. 100 CC. Kalklösung mit 100 CC. Oxalatlösung kalt gemischt, 1 CC. Alaunlösung, dann 2 CC. Ammoniak zugesetzt.

VI. 100 CC. Kalklösung mit 100 CC. Oxalatlösung heiss gemischt, 1 CC. Alaunlösung, dann 2 CC. Ammoniak zugesetzt.

VII. 100 CC. Kalklösung mit 100 CC. Oxalatlösung heiss gemischt, 1 CC. Alaunlösung, dann $^1/_{10}$ CC. Ammoniak zugesetzt.

Bei VII. wurde bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht.

Die Fällungen verhielten sich, in Bezug auf ihre Abscheidung und Filtrirbarkeit, wie folgt:

I. Sehr langsame Abscheidung des feinpulverigen Niederschlags. Ueberstehende Flüssigkeit nach 2 Stunden noch trübe und stark trübe durchlaufend.

II. Raschere Abscheidung als I., überstehende Flüssigkeit ebenfalls viel klarer, aber warm ebenfalls nicht klar filtrirbar.

III. Nach 15 Minuten war fast vollständiges Absitzen des etwas flockigen Niederschlags erfolgt, die überstehende Flüssigkeit durchsichtig und klar filtrirbar, selbst nach dem Aufgeben des gesammten Niederschlags.

IV. Nach kaum 1 Minute hatte sich der stark flockige Niederschlag völlig abgesetzt, und liess sich, sofort auf's Filter gebracht, ohne trübes Durchlaufen selbst kalt auswaschen.

V. wie III.
VI. wie IV. } sich verhaltend.
VII. wie IV.

Die Versuche III. und V. zeigen, dass die klärende Wirkung des mitgefällten Thonerdehydrates sich auch bei kalter Fällung schon sehr bemerkbar macht.

Die anfangs klaren Filtrate von III. und VI. waren nach 12 Stunden von etwas nachträglich ausgeschiedenem Thonerdehydrat und Kalkoxalat getrübt.

Das Filtrat von VII. dagegen zeigte nach 12 Stunden nur einen sehr geringen feinpulverigen Absatz von Kalkoxalat, welches 0,0005 Grm. Aetzkalk lieferte — also 0,1 pCt. der angewandten Kalkmenge. Durch etwas längeres Stehenlassen (bei Versuch VII. war sofort heiss abfiltrirt worden) lässt sich jede nachträgliche Ausscheidung vermeiden.

Aus den Versuchen III. und VI. erhellt, dass ein Zusatz von 1 Th. Al_2O_3 auf 100 Th. CaO von sichtlich gleicher klärender Wirkung ist wie ein Zusatz von 5 Th. Al_2O_3. Verjagt man das überschüssig zugesetzte Ammoniak durch Erhitzen (VII.), oder wendet man überhaupt nicht mehr davon an als eben zur Fällung der in bestimmter Menge zugesetzten Al_2O_3 erforderlich ist, so befindet sich diese vollständig dem Kalkniederschlag beigemengt, und ist von dem Gewicht des schliesslich erhaltenen Aetzkalks abzuziehen.

Zu bemerken ist, dass Eisenoxydsalze nicht anstatt Thonerdesalzen angewandt werden können, und dass die gleichzeitige Anwesenheit jener sogar die klärende Wirkung dieser wesentlich beeinträchtigt.

Dass man, im Falle Alkalien zu bestimmen sind, Ammoniak-Alaun anwenden kann, ist selbstverständlich.

Bonn, im August 1870.

Bestimmung des Zuckers nach den Volum-Methoden von Fehling, Knapp und Gentele.

Von

Ernst Lenssen.

Als ich kürzlich bei einigen Titrirungen von Fruchtzucker die neue im Münchener Laboratorium von W. Knapp*) ermittelte Methode, welche auf der Grundlage der Reduction des Cyanquecksilbers bei Gegenwart von Alkalien beruht, neben der bekannten Methode von Fehling anwendete, fiel mir auf, dass beide genannten Titrirmethoden nicht auf der gleichen Reductionsformel begründet sind. Ich wurde dadurch veranlasst, diese beiden Methoden genauer neben einander zu vergleichen, und indem eine Bestimmung des Zuckers auf Grundlage der Reduction

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. **154**, 252.

und Entfärbung des Ferridcyankaliums nach Gentele *) noch den besonderen Vorzug besitzen soll, die Glucose für sich allein zu messen, während die Fehling'sche Kupferlösung auch durch eins der Uebergangsglieder vom Amylum zum Dextrin reducirt werde, so nahm ich darauf hin Veranlassung, auch diese Methode anzuwenden.

Nach den experimentellen Beobachtungen reducirt 1 Aeq. Glucose 10 Aeq. Kupferoxyd oder bei Anwendung der Fehling'schen Methode, nimmt

1 Aeq. Glucose 5 Aeq. Sauerstoff auf,
d. i. 180 : 40.

Nach den empirischen Ermittelungen von Knapp entsprechen 400 Milligrm. Hg Cy = 100 Milligrm. Glucose, wonach also

1 Aeq. Glucose 5,71 Aeq. Sauerstoff aufnimmt,
d. i. 180 : 45,71.

Nach Gentele entsprechen 100 Grm. Glucose = 104,3 Ferridcyankalium, wonach

1 Aeq. Glucose 5,71 Aeq. Sauerstoff aufnimmt,
d. i. 180 : 45,71.

Man ersieht hiernach, dass die Fehling'sche Zuckertitrirung auf einer glatten Reductionsformel beruht, während die Knapp'sche und die Gentele'sche Methode auf einer andern Reductions-Grundlage stehen, die den Bruchtheil einer Formel ergibt. Eine Reihe Titrirungen haben mir obige Reductionsformeln bestätigt.

In einer aus gereinigtem Stärkezucker empirisch dargestellten Lösung wurde der Gehalt bestimmt:

1) nach Fehling. **) 10 CC. Kupferlösung, entsprechend 0,05 Grm. Glucose, erforderten nach mehreren Titrirungen schliesslich 24,0 CC. obiger Lösung = 0,208 Proc. Glucose;

2) nach Knapp. 10 CC. Cyanquecksilberlösung, entsprechend 0,025 Grm. Glucose, erforderten 12,0 CC. der Zuckerlösung, was 0,208 Proc. Glucose entspricht;

3) nach Gentele. ***) 10 CC. Ferridcyankaliumlösung, entsprechend 0,1053 Grm. Glucose, erforderten 52,0 bis 52,5 CC. Zuckerlösung, entsprechend 0,201 Proc. Glucose.

---

*) Chem. Centralbl. 1861, 91.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 72, 106.
***) Chem. Centralbl. 1859, 504.

Zur Darstellung der Gentele'schen Titreflüssigkeit wurden 27,45 Grm. reinen Ferridcyankaliums mit Zusatz von 25 CC. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. zu 250 CC. gelöst. (Die Natronlauge wurde concentrirter genommen, als die nach Gentele's Angabe zu verwendende Menge Kalilauge, und war solche vollkommen frei von reducirenden Substanzen.)

Diese Titreflüssigkeit in kleiner Probe mit Wasser sehr stark verdünnt und zum Kochen erhitzt, verlor auch nach längerer Dauer nicht ihre schwach gelbe Färbung. 10 CC. dieser Lösung wurden in der Porzellanschale nahe der Siedhitze erhalten und die Zuckerlösung aus der Bürette unter stetem Erhitzen sehr langsam zugetropft. Die Lösung wird nur allmählich heller, und gegen Ende tritt durch wenige Tropfen der Uebergang der intensiven Farbe des Ferridcyankaliums in die wassergelbe Farbe des Ferrocyankaliums ein. — Dunkle Flüssigkeiten können nach dieser Methode nicht untersucht werden; die Endreaction ist bei solchen nicht mehr erkenntlich. Ein nicht sehr dunkel gefärbter Fruchtsaft, dessen Gehalt an Fruchtzucker nach Fehling's Methode ermittelt war, wurde nach Gentele's Methode zu titriren versucht. 10 CC. der Ferridcyankalium-Lösung hätten 29,5 CC. des Fruchtsaftes erfordert. Die Endreaction trat hier noch keineswegs ein, bei Zusatz von 33 CC. wurde die Flüssigkeit noch dunkler, und war eine erkenntliche Endreaction nicht mehr zu hoffen.

Nach der Methode von Fehling hatte sich der Zuckergehalt in dieser Lösung zu 0,1780 Proc. — nach der Knapp'schen Methode übereinstimmend zu 0,1785 Proc. ergeben.

Die Endreaction der letzten Methode wird nach Knapp (vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. **154**, 252) mittelst Tüpfelproben ermittelt, oder indem man einen Tropfen der abgeklärten Lösung auf schwedisches Papier bringt und solches über concentrirtem Schwefelammonium längere Zeit hinhält. Die Bräunung des Fleckens zeigt Ueberschuss von Quecksilber an. Ich habe es für zweckmässiger gefunden, eine Probe der abgeklärten, oder wenn nöthig durch schwedisches Papier filtrirten Flüssigkeit in ein Proberöhrchen zu bringen, mit Essigsäure anzusäuern und mit Schwefelwasserstoff auf Quecksilber zu reagiren. Man findet die Endreaction mit grösserer Sicherheit und Beruhigung.

Bei sehr dunkel gefärbten Fruchtsäften, wo die Reaction mit Schwefelwasserstoff nicht mehr erkenntlich, oder die Reaction auf Kupferoxyd mittelst Ferrocyankaliums nicht mehr ersichtlich, entfärbt man zweckmässig die filtrirten Pröbchen mit einigen Tropfen Chlornatron, erhitzt

zum Sieden, bis alles Chlor verjagt, und reagirt sodann auf Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoffs.

Ich möchte jetzt der irrthümlichen Beobachtung entgegentreten, dass die Gentele'sche Methode einen besondern Vorzug darin besässe, dass sie in Mischungen von Dextrin, Glucose und andern Derivaten des Amylums geeigneter sei, die Glucose zu bestimmen, als die Methode Fehling's. Dieser Vorzug besteht nicht. Auch die Beobachtung Gentele's, wonach Rohrzucker, wenn dessen Lösung auf die Fehling'sche Kupferlösung reducirend wirke, doch niemals auf die Ferridcyankaliumlösung wirke, kann ich nicht bestätigen. Rohrzucker, wenn derselbe, wie dies häufig der Fall ist, die alkalische Kupferlösung bei 100⁰ reducirt, entfärbt auch bei 100⁰ die Ferridcyankaliumlösung. Die Gentele'sche Lösung ist als qualitatives Reagens, nach obiger Darstellungsweise, lange nicht so empfindlich als die alkalische Kupferlösung; man kann durch Zusatz von reinem Aetznatron aber die Empfindlichkeit steigern, und in zweifelhaften Fällen wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkalis eine Entfärbung bewirkt, und die Gegenwart der Glucose erweisbar.

Es lagen mir eine Reihe Proben vor, Handelsproducte aus Stärkemehl fabricirt, unter den Namen: Adragantine, Gommeline, Dextrin, Gomme factice, Gomme ceréale. Sämmtliche Proben waren neutral reagirend und bildeten eine Reihe der Zwischenglieder vom Amylum zum Dextrin. Einzelne reducirten die alkalische Kupferlösung beträchtlich, andere kaum wahrnehmbar, aber in allen Fällen konnte ich mich überzeugen, dass wenn die Kupferlösung und Cyanquecksilberlösung reducirt wurde, auch die Ferridcyankaliumlösung entfärbt wurde; es erforderte meist nur eine längere Zeit, und war es auch wohl erforderlich, dass einige Tropfen reinen Alkalis zur Probe zugefügt werden mussten. Selbstverständlich wurden alle Proben bei derselben Temperatur d. i. 100⁰ C. angestellt.

Auch in dem Falle, den Gentele angibt, wo Stärke mit einigen Tropfen Schwefelsäure gekocht wurde, konnte ich mich überzeugen, dass in den verschiedensten Stadien der zersetzenden Einwirkung auf die Stärke stets, falls eine Reduction der Kupferlösung zu beobachten war, auch eine Entfärbung der Gentele'schen Flüssigkeit eintrat.

Die Reduction der Gentele'schen Flüssigkeit erfordert, weil langsamer, ein andauernderes, vorsichtigeres Erhitzen als die beiden anderen Titreflüssigkeiten. Bei qualitativen Proben nicht so empfindlich wie die

Methode von Fehling oder Knapp, kann deren Empfindlichkeit durch Zusatz von Alkali gesteigert werden.

Hiernach ist der Schluss wohl gerechtfertigt, dass die Gentele'sche Titreflüssigkeit, bei Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln anwendbar ist zur quantitativen Ermittlung des Fruchtzuckers in hellen oder nur wenig gefärbten Flüssigkeiten. Als qualitatives Reagens jedoch ist dieselbe zu verwerfen.

Zur Bestimmung des Eisenoxyds als phosphorsaures Eisenoxyd bei Analysen von Pflanzenaschen etc.

Von

G. Vorbringer,

z. Z. Vorsteher der landwirthsch. Versuchsstation Insterburg.

In den «landwirthsch. Versuchsstat. **10**, 396», auch diese Zeitschr. **9**, 289 bespricht Dr. König die Bestimmung des Eisenoxyds resp. der Phosphorsäure in Pflanzenaschen und bemerkt, dass die von Fresenius und von E. Wolff empfohlene Methode, wie schon Volhard bemerkt und er bestätigt gefunden habe, zu unrichtigen Resultaten führe, weil mit dem phosphorsauren Eisenoxyd auch basisch phosphorsaurer Kalk niederfalle, der sich nachher in Essigsäure nicht wieder löse.

Auch ich machte schon vor mehreren Jahren bei der Analyse von Knochenkohlen und ähnlichen Producten die Erfahrung, dass sich mit dem phosphorsauren Eisenoxyd oft Krystalle ausschieden, die der Einwirkung der Essigsäure widerstanden und mich gewöhnlich zwangen, den ganzen Niederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und die Procedur zu wiederholen.

Um diesen Körper zu isoliren, stellte ich mir eine grössere Menge einer Lösung von Knochenkohle in Salzsäure dar, übersättigte mit Ammoniak, löste wieder in Essigsäure, schied das phosphorsaure Eisenoxyd durch gelindes Erwärmen und Filtriren ab und liess die Lösung auf dem Dampfbade weiter eindunsten. Es schieden sich schöne perlmutterglänzende Blätter ab, die nach Abwaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure, bis sie nichts an Gewicht verloren, der Analyse unterworfen wurden:

1,138 Grm. entliessen bei 190—195⁰ getrocknet 0,229 Grm. Wasser = 20,13 Proc.,

beim Glühen 0,068 Grm. Wasser, in Summa = 26,01 «,

1,1415 Grm. lieferten 0,679 Grm. CaO,CO^2 = 0,3803 Grm. CaO . . . . = 33,32 «

u. 0,7417 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,474 Grm. PO^5 = 41,52 «.

Demnach ist die Verbindung nicht basisch phosphorsaurer Kalk, wie König und Volhard anzunehmen scheinen, sondern das bekannte Salz $2CaO,HO,PO^5 + 4HO$:

berechnet	gefunden
CaO = 32,56 Proc.	CaO = 33,32 Proc.
PO^5 = 41,28 «	PO^5 = 41,52 «
HO = 26,16 «	HO = 26,01 «

Die Abscheidung dieses Salzes unter obigen Umständen ist nicht neu. Schon Mitscherlich hat seine Bildung bei einer Aschenanalyse beobachtet, ausführlich ist das Salz von Baer (Pogg. Ann. Bd. 75, S. 152) studirt worden. Seine Angabe, dass das bei 150⁰ getrocknete Salz beim Glühen 9,75 Proc. Wasser abgibt, fand ich für die von mir untersuchte Verbindung nicht bestätigt. Dieselbe verlor bei 160—165⁰ getrocknet nur 2 Aequivalente Wasser, von dem Rest desselben (18,41 Proc.) gingen die andern beiden Aequivalente bei 200—205⁰, dass letzte beim Glühen hinweg.

Es ist hier nicht der Ort, ausführlich auf weitere Bildungsweisen des neutralen phosphorsauren Kalks einzugehen, ich möchte nur in der Kürze bemerken, dass beim Eindampfen einer Lösung von phosphorsaurem Kalk (erhalten durch Auflösen von phosphorsaurem Kalk in Phosphorsäure, Krystallisirenlassen und Wiederauflösen der abgepressten Krystalle) ein feinkörniges Salz sich abscheidet, das nach mehreren gut übereinstimmenden Analysen die Zusammensetzung $3(2CaO,HO,PO^5) + HO$ zeigte:

berechnet	gefunden a.	gefunden b.
PO^5 = 51,08 Proc.	PO^5 = 50,51 Proc.	PO^5 = 50,88 Proc.
CaO = 40,29 «	CaO = 40,31 «	CaO = 40,12 «
HO = 8,63 «	HO = 8,59 «	HO = 8,71 «
100,00 Proc.	99,41 Proc.	99,71 Proc.

Das in ihm enthaltene Krystallwasser ist sehr fest gebunden, indem es erst bei 240⁰ anfängt, theilweise zu entweichen.

Ferner liefert eine concentrirte Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk mit concentrirten Lösungen von essigsauren Salzen z. B. CaO,A, NaO,A etc. Niederschläge (theilweise krystallinisch) die zwar nicht näher untersucht wurden, aber jedenfalls auch $2CaO,HO,PO^5$ waren.

Zum Schluss die Bemerkung, dass die von Fresenius und von E. Wolff eingeschlagene Methode der Bestimmung von Fe^2O^3, resp. PO^5 bei Aschen und ähnlichen Analysen immerhin gute Resultate gibt, die nicht durch Mitabscheidung von Kalksalz getrübt sind, wenn man nur Sorge trägt, nicht mit zu concentrirten Flüssigkeiten zu arbeiten, einen grösseren Ueberschuss von Ammoniak zu vermeiden und die Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds unter gelindem Erwärmen (wie auch Fresenius hervorhebt), so wie ohne grösseren Zeitverlust zu bewerkstelligen.

Aufschliessungsmethode der durch Säuren unzersetzbaren alkalihaltenden Silicate durch Baryterdehydrat und Chlorcalcium.

Von

L. R. v. Fellenberg-Rivier.

(Vorgetragen in der Sitzung der Bern. naturf. Gesellschaft den 22. October 1870.)

Vor einigen Jahren habe ich in dieser Gesellschaft eine Mittheilung gemacht über die zersetzende Wirkung von Chlorcalcium, unter Beihülfe von Kalkerde, auf Silikate zum Zwecke einer leichten Isolirung, Abscheidung und Gewichtsbestimmung der in denselben vorhandenen Alkalien. Das günstige Resultat meiner ersten Versuche hatte ich mit sogenannten sauren, nämlich kieselsäure- und thonerde-reichen Gesteinen, speciell Graniten, Gneisen, dann später mit Feldspathen und ähnlichen Mineralien erhalten.

Sowohl spätere eigene Arbeiten, als auch die Resultate anderer Chemiker hatten aber herausgestellt, dass bei basischeren, besonders magnesiareichen Silikaten die Aufschliessung derselben durch Chlorcalcium und Kalkerde eine sehr unvollkommene ist, so dass in diesem Falle die Zersetzung des Minerales zur Bestimmung der Alkalien wiederum mit Fluorwasserstoffsäure ausgeführt werden muss. Nun sind aber allen denen, welche sich öfters der Zersetzung durch Flusssäure bedient haben, die

Unbequemlichkeiten, und wenn das Silikat viel Kalkerde enthält, Unsicherheiten bekannt, ob auch das Mineral wirklich zersetzt sei oder nicht, was bei Bildung grösserer Mengen von schwefelsaurer Kalkerde, welche das noch unzersetzte Mineral verdeckt, unmöglich mit Sicherheit bestimmt werden kann. Es traten Fälle ein, wo bei fein geschlämmten Mineralien, selbst nach zwei- bis dreitägiger Digestion derselben mit einem sehr bedeutenden Ueberschusse von starker Fluorwasserstoffsäure, dasselbe nach Evaporation zur Trockenheit und Behandlung der trockenen Salzmasse mit Wasser, noch ein mehrere Procente betragender Rückstand, sei es unzersetzten oder nur zum Theile zersetzten Minerales zurückblieb, mit welchem die gleiche Procedur wiederholt werden musste. Dass unter solchen Verhältnissen auf eine genaue Bestimmung der Alkalien kaum zu rechnen ist, liegt auf der Hand.

Ein anderer misslicher Umstand bei der Anwendung der Fluorwasserstoffsäure ist der, dass bei gelungener Zersetzung und klarer Auflösung aller Bestandtheile des Minerales, das zu trennende und zu bestimmende Alkali neben allen andern Basen in Auflösung sich befindet, und erst nach der successiven oder summarischen Abscheidung derselben zur Bestimmung gelangt, so dass alle Fehler oder Ungenauigkeiten im Verfolge der Analyse sich bei der Alkalibestimmung summiren. Hiermit will ich nicht sagen, dass bei dieser Methode keine genauen Resultate erzielt werden können; aber es sind weit mehr Chancen zu Verlusten vorhanden, als bei einer Methode, bei welcher von Anfang der Analyse an die Alkalien von den andern Basen getrennt erhalten werden. In diesem Sinne war die Zersetzung der Silikate durch Schmelzung mit Chlorcalcium und Kalkerde eine Vereinfachung der Abscheidung der Alkalien, aber sie war, wie oben mitgetheilt wurde, nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, wozu auch der Umstand beitragen mochte, dass die Kalkerde als unschmelzbares Pulver im geschmolzenen Chlorcalcium nur suspendirt, in demselben nicht aufgelöst war und daher die Zersetzung des Silikates nur eine unvollständige bleiben konnte. Dieser Gesichtspunkt führte mich darauf, auf eine schmelzbare alkalische Basis zu sinnen, welche, energischer als Kalkerde wirkend, dieselbe in obigem Gemenge ersetzen könnte, ohne gleichwohl bei guter Rothglühhitze das Platin anzugreifen.

Das Baryterdehydrat ist bei anfangender Glühhitze schmelzbar, greift aber die Platintiegel so stark an, dass in solchen Gefässen die Schmelzung nicht vorgenommen werden darf, daher bei Anwendung dieses Rea-

gens nur Silbertiegel zulässig sind. Nach Berzelius' Vorschrift soll ein Silikat im Silbertiegel mit dem 5- bis 6-fachen Gewichte Baryterdehydrat bei Rothglühhitze geschmolzen werden, wobei immer die Gefahr der Schmelzung des Tiegels vorhanden ist, oder die eben so grosse des Krystallinischwerdens des Silbers, bei welchem die Schmelze durch den Tiegel zu sickern beginnt, und Tiegel sowohl als Versuch verloren sind. Da nun das schmelzende Baryterdehydrat, allein angewendet, das Platin so stark angreift, so suchte ich nach einem Verdünnungsmittel desselben und verfiel auf das Chlorcalcium. Es wurden 3 Gramm Chlorcalcium in einem Platintiegel eingeschmolzen und unter dem Erkalten das geschmolzene Salz im Tiegel herumgeschwenkt, so dass es unter dem Erstarren eine concave Oberfläche annahm und bis zu halber Höhe die innere Tiegelwand bedeckte. Hierauf wurde circa 1 Gramm Baryterdehydrat auf das erkaltete Chlorcalcium gebracht, mit der Vorsicht, dass von demselben Nichts die Tiegelwände berührte. Beim gelinden Erhitzen des Tiegels schmolz das Baryterdehydrat und mit demselben auch das Chlorcalcium zu einem durchsichtigen, wasserhellen, ruhig fliessenden Liquidum zusammen, welches bei einem weit geringeren Hitzegrad flüssig blieb, als welcher zur Schmelzung des Chlorcalciums allein nöthig war. Die erstarrte Schmelze bildete eine halbdurchsichtige krystallinische Masse. Die innere Tiegelwand war durchaus blank und ungefleckt, und zeigte nur an einer Stelle der Niveaulinie der geschmolzenen Masse einen Strich von angegriffenem Platin.

Um die zersetzende Wirkung der Schmelze zu prüfen, wurden 0,34 Gramm Jadëitpulvers in den Tiegel auf dieselbe gebracht und erhitzt. Sowie die Masse zu schmelzen anfing, begann die Zersetzung mit Schäumen, so dass die Hitze gemässigt werden musste, bis das Schäumen nachliess und zuletzt Alles bei schwacher Glühhitze ruhig floss. Nach dem Erkalten löste sich die Masse leicht vom Tiegel ab, welcher mit Ausnahme der oben berührten gelblichen Linie vollkommen blank war. Bei weiterer Behandlung der Schmelze fand es sich, dass die Zersetzung eine ganz vollständige gewesen war und dass ein viertelstündiges Schmelzen zur vollständigen Zersetzung des Silikates genüge. Bei mehrfacher Modification des Verfahrens, zum Zwecke der Ausmittelung der Minimalmengen von Baryterdehydrat und Chlorcalcium, welche noch eine vollständige Aufschliessung der Silikate erlaube und dennoch den Platintiegel vollkommen gegen den Angriff des Baryterdehydrates schütze, fand sich folgendes Verhältniss als das beste: Auf 1 Theil Silikat, 1 Theil

Baryterdehydrat und 4 bis 5 Theile Chlorcalcium. Erst wird dieses eingeschmolzen und unter dem Erstarren im Tiegel umgeschwenkt; dann das Baryterdehydrat auf das Chlorcalcium gelegt und eingeschmolzen. Nach dem Erkalten wird das Silikat im feingeschlemmten Zustande auf das Reagens gebracht, sorgfältig bei sehr gemässigter Hitze zum Schmelzen erhitzt und die Gluth erst vermehrt, wenn ganz und gar keine Bewegung und Gasentwicklung im Tiegel mehr sichtbar ist, was als ein Zeichen der beendeten Aufschliessung gelten kann.

Die erkaltete geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, filtrirt und der Rückstand ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlor reagirt. Das alkalische Filtrat enthält neben Baryt- und Kalkerde nur das Alkali des Silikates. Nach Abscheidung der alkalischen Erden durch Schwefelsäure und kohlensaures Ammoniak und Filtration erhält man die Alkalien direkt durch Evaporation und Verjagung der Ammoniaksalze als Chlorverbindungen.

Durch Zersetzung des Rückstandes durch Salzsäure und weitere analytische Behandlung lassen sich noch die Kieselsäure, Thonerde, die Metalloxyde und die Magnesia des Silikates, zur Controle anderweitig erhaltener Bestimmungen, abscheiden und wägen.

Es braucht wohl kaum angedeutet zu werden, dass die zu hier beschriebener Aufschliessungsmethode dienenden Reagentien, das Baryterdehydrat und das Chlorcalcium, rein, nämlich frei von Alkalien sein müssen. Ein geringer Gehalt von Carbonat im Baryterdehydrat, dessen Gegenwart kaum zu vermeiden ist, schadet nicht, dagegen muss Sulfat (aus Baryterdehyposulfit entstanden) sorgfältig vermieden werden. Diese Methode, welche mehrfach geprüft wurde, lässt sich auch als mikrochemische Prüfung von Silikaten auf Alkalien anwenden, indem im kleinen Platinlöffel erst Chlorcalcium und Baryterdehydrat zusammengeschmolzen, dann das Silikatpulver zugefügt und wieder eingeschmolzen werden. Wird nun der Löffel mit seinem Inhalte in einer Probirröhre mit Wasser ausgekocht, die trübe Flüssigkeit ohne vorgängige Filtration mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, das Klare abfiltrirt und in einem Platinschälchen evaporirt und zur Verjagung der Ammoniaksalze erhitzt, so bleibt das Alkali als Chlorverbindung zurück und kann, sei's vor dem Löthrohre, sei's durch Reagentien, erkannt werden. Aus weniger als 1 Centigramm Feldspath habe ich noch durch Platinchlorid das charakteristische Kalium-Platin-Doppelsalz erhalten. Ich halte mich daher für berechtigt, die Anwendung des Baryterdehydrates in Verbindung mit Chlorcalcium zur Auf-

schliessung solcher alkalihaltiger Silikate, welche nicht direkt durch Säuren zersetzt werden, als eine äusserst energische und schnell zum Ziele führende empfehlen zu dürfen. Dass in diesem Falle die in solchen Silikaten vorkommende Kalk- (oder Baryt-) erde durch eine besondere Analyse, in welcher ausser den Alkalien alle anderen Bestandtheile des Minerales erhalten werden, abgeschieden und bestimmt werden müssen, versteht sich von selbst, und ist auch immer so geübt worden, auch wenn das Silikat durch Baryterdehydrat oder Carbonat aufgeschlossen werden musste. Der Platintiegel leidet bei den angegebenen Verhältnissen zwischen Baryterdehydrat und Chlorcalcium nicht im Geringsten, wenn das erstere nicht allein und direkt mit dem glühenden Platin in Berührung kommt.

Mein Wunsch ist, dass diese Methode sich Eingang verschaffen und zur Vereinfachung der Silikatanalysen beitragen möchte.

Ueber die Löslichkeit des Kupferoxyds und des Eisenoxyds in Kali- und Natronlauge.

Briefliche Mittheilung von

O. Löw,

Chemiker am City-College in New-York.

Es ist bekannt, dass Kupferoxydhydrat, sowie auch kieselsaures Kupferoxyd, in conc. Lauge löslich ist (Graham-Otto). Es löst sich aber auch bis zu einem gewissen Grade das schwarze Kupferoxyd in concentrirter Lauge, welche letztere, in grossem Ueberschusse angewandt, beim längeren Erwärmen damit im Oel- oder Sandbade, tief dunkelblau wird. Eine Natronlauge von 70 Proc. Natronhydrat nahm Kupferoxyd im Verhältniss von 30 Atomen Natron auf 1 Atom Kupferoxyd auf. Diese blaue dickflüssige Lösung kann, mit dem 3- bis 4-fachen Volum Wasser verdünnt, anhaltend gekocht werden, ohne dass sich eine Spur Kupferoxyd niederschlägt. Wird jedoch mit etwa dem 10-fachen Volum Wasser verdünnt, so findet beim Kochen Zersetzung statt, ja bloses Schütteln mit schwarzem Kupferoxyd bedingt schon völlige Entfärbung.

Ebenso findet leicht die Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd statt, wenn der obenerwähnten blauen dickflüssigen Lösung durch mehrmaliges Schütteln mit erneutem Alkohol eine Quantität Natron entzogen wird.

Wird die blaue alkalische Lösung mit Essigsäure neutralisirt, so scheidet sich direct schwarzes Kupferoxyd ab, ohne vorherige intermediäre Bildung des blauen Hydrats. Beim mehrtägigen Stehen der oben erwähnten concentrirten Flüssigkeit scheidet sich ein hellblaues Pulver am Boden des Gefässes ab; es wird durch Wasser bald unter Abscheidung von Kupferoxyd zersetzt und enthält gleiche Aequivalente CuO und NaO.

Wird Kupferoxyd mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat in einer Platinschale kurze Zeit geschmolzen, so löst sich die blaue Schmelze völlig in kaltem Wasser (welch letzteres jedoch nicht in grosser Menge angewandt werden darf). — Becquerel erwähnt diess nicht bei seinen Versuchen (siehe Graham-Otto).

Was das Verhältniss von Eisenoxyd zu Kali und Natron betrifft, so ist bekannt, dass beim Schmelzen Verbindungen entstehen, die schon durch Wasser zersetzt werden. Ich fand nun, dass die erhaltene Schmelze beim längeren Erwärmen mit sehr conc. Lauge eine Lösung von Eisenoxyd in Alkali liefert. Verdünnen dieser wasserklaren Lösung mit Wasser bewirkt nach längerem Stehen oder beim Kochen die Ausscheidung von Eisenoxyd.

Dass Cobaltoxyd in conc. Kali löslich ist, hat schon Schulz 1864 gefunden.

Bemerkung über die Löslichkeit der Sulphate in Schwefelsäure.

Von

Carl Schultz-Sellack.

In einer Abhandlung über «die sauren und übersauren Salze der Schwefelsäure» (Pogg. Ann., Bd. **133**, 137 [1868]) habe ich mitgetheilt, dass die Sulphate von Barium, Strontium, Calcium, Blei und andere beim Abdampfen ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure wasserfrei in Krystallen erhalten werden. Ebenso habe ich Angaben gemacht über die Löslichkeitsverhältnisse und die aus den Lösungen zu erhaltenden Verbindungen. Die Mittheilungen von H. Struve über diesen Gegenstand (Zeitschr. f. Chem. 1869, p. 324, und diese Zeitschr. 1870, p. 34) können deshalb auf Neuheit durchaus keinen Anspruch machen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium.

Von

A. Deus.

Da die maassanalytische Bestimmung des Zinks in Erzen, Legirungen u. s. w. mit Hülfe einer Schwefelnatriumlösung, deren Wirkungswerth auf eine ammoniakalische Zinklösung von bekanntem Gehalt festgesetzt ist, bisher nie genau übereinstimmende Resultate gab, so wurde nach einem Mittel gesucht, um die Endreaction, auf der die Richtigkeit der ganzen Bestimmung beruht, genauer festzusetzen.

Die bisherigen Titrirungen nach dem Verfahren von Schaffner (Journ. f. prakt. Chem. **73**, 410.) modificirt von C. Künzel (Journ. f. prakt. Chem. **88**, 486.) beschrieben von C. Groll (Zeitschr. f. analyt. Chem. **1**, 21.), geschahen in der Weise, dass die Endreaction mit Hülfe eines auf einen Porzellanteller gebrachten Tropfens einer Nickelchlorür-Lösung festgesetzt wurde. Da aber diese Endreaction nie ganz scharf und bei mehreren Versuchen gleichmässig erkannt werden kann, so kommen immer Fehler von 0,5 Proc. und bei nicht sehr bedeutender Uebung auch noch grössere vor.

Ausgehend von der Beschreibung der Zinktitrirmethode von Fr. Mohr, der die Endreaction auf einem Stücke Filtrirpapier, welches mit einer Lösung von essigsaurem Blei und weinsaurem Natron-Kali in Natronlauge getränkt ist, hervorbringt, und da ich schon öfter Gelegenheit hatte zu beobachten, dass diese Reactionen auf Papier weit schärfer hervortreten, unterwarf ich die verschiedenen Metalle, deren Schwefelverbindungen dunkel gefärbt sind, in Bezug auf diese Endreaction einer näheren Prüfung.

Es wurden Streifen Filtrirpapier getränkt mit der Lösung folgender Salze, schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, essigsaures Blei-

oxyd und weinsaures Natron-Kali gelöst in Natronlauge, Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxydul, Nickelchlorür und Kobaltchlorür.

Die früher schon angegebenen Endreactionen von Groll mit Nickelchlorür (Zeitschr. f. analyt. Chem. **1.** 21.), Fr. Mohr mit einer alkalischen Bleilösung (Lehrb. d. Titrirmethode, 2. Aufl. S. 377), Fresenius mit essigsaurem Bleioxyd (Quant. Analyse, 5. Aufl. S. 815), Carl Mohr mit Nitroprussidnatrium (Dingler's polyt. Journ. **148.** 115.) wurden zur Feststellung der Fehlergrenzen nochmals alle geprüft, und die Resultate mit einander verglichen wie folgt.

Von einer ammoniakalischen Zinklösung von bekanntem Gehalt wurden 20,0 CC. abgemessen und nach Zusatz von 4,0 CC. Schwefelnatrium wurde ein Tropfen auf Papier gebracht, welches mit essigsaurem Bleioxyd getränkt war, es bildete sich sofort ein schwarzer Fleck, trotzdem erst vielleicht der vierte Theil des Zinks ausgefällt war, ein Gleiches fand statt auf dem Papier, welches mit schwefelsaurem Kupferoxyd getränkt war.

Es folgt hieraus, dass das gebildete Schwefelzink seinen Schwefel an das Blei und das Kupfer abgibt, und selbst in ein lösliches Salz umgewandelt wird. Die Methode in dieser Weise ist also vollkommen unbrauchbar.

Anders dagegen ist es mit der Methode von Fresenius. Er befeuchtet Filtrirpapier mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, tröpfelt etwas kohlensaure Ammonlösung darauf, so dass sich ein Ueberzug von kohlensaurem Bleioxyd bildet, und breitet das feuchte Papier auf einen Porzellanteller aus. Dann legt er ein Stück reines Filtrirpapier auf das Bleipapier, und bringt mit einem stumpfen Glasstab einen Tropfen der titrirten Zinklösung auf das Papier. Das in dem Tropfen suspendirte Schwefelzink bleibt so auf dem oberen Papier zurück, etwas von der Flüssigkeit dringt bis zu dem Bleipapier und wenn nur ein Minimum Schwefelnatrium vorwaltet, so entsteht auf dem Bleipapier ein brauner Fleck. Die Reaction ist ungemein scharf, die Methode hat aber den Nachtheil, dass sie sehr umständlich ist, und dass nur dann die Reaction deutlich eintritt, wenn der aufgetupfte Tropfen gross genug ist, um durch das erste trockne Papier bis in's Bleipapier einzudringen, wodurch eine ziemliche Menge Flüssigkeit verbraucht wird.

Fr. Mohr gibt an, einen Tropfen alkalischer Bleilösung auf reines Filtrirpapier zu bringen, einen Tropfen der titrirten Zinklösung daneben zu tupfen, so dass an der Berührungsstelle der beiden Peripherien eine braune Färbung eintritt. Die Methode wurde ausgeführt. Von einer

Zinklösung, die zu 25,4 CC. 15,95 CC. Schwefelnatrium brauchte, wurden 24,02 CC. abgemessen, die eben angegebene Endreaction trat ein nach dem Verbrauche von 15,3 CC. Schwefelnatrium. Hätte man 25,4 CC. Zinklösung abgemessen, so würde man demnach mehr verbraucht haben $\frac{25,4 \cdot 15,3}{24,02} = 16,2$. Es ergibt sich daraus also ein Mehrverbrauch von $16,2 - 15,95 = 0,25$ CC. Schwefelnatrium.

Als die Tropfen auf dem Papier eintrockneten, kam auch da, wo vorher keine Reaction wahrzunehmen war, eine deutliche Braunfärbung zum Vorschein, ein Beweis, dass wirklich zu viel Schwefelnatrium verbraucht worden war. Ueberdiess liegt die Gefahr nahe, dass man die beiden Tropfen zu nahe zusammen bringt, es gehen Theilchen Schwefelzink in den Tropfen der Bleilösung hinüber, und die Braunfärbung tritt viel zu frühe ein.

Die von Carl Mohr vorgeschlagene Endreaction mit Filtrirpapier, welches mit Nitroprussidnatriumlösung getränkt ist, lieferte mir durchaus keine befriedigende Resultate, die Rothfärbung des Papiers trat erst ein, und zwar nur für wenige Augenblicke, nachdem 0,8 bis 1,0 CC. Schwefelnatrium im Ueberschuss zugesetzt worden war.

Ebenso wurde die Reaction auf Papier, welches mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, sowie ein anderes, welches mit Eisenchlorid getränkt worden war, als völlig unbrauchbar befunden, da durch die Gegenwart von freiem Ammon Eisenoxydhydrat auf dem Papier entstand, durch welches die Endreaction vollständig verhindert wurde.

Ferner wurde die Reaction hervorzurufen gesucht durch Papier, welches mit einer Nickelchlorür-Lösung getränkt und dann getrocknet worden war. Die früher schon bezeichnete Endreaction mit einem Tropfen Nickelchlorür-Lösung auf einem Porzellanteller war ungemein schwierig genau und scharf zu erkennen. War noch nicht genug Schwefelnatrium zutitrirt, so entstand in dem Tropfen eine grünlich weisse Fällung, die bei stärkerem Zusatz von Schwefelnatrium endlich in's Bräunliche überging, scharf begrenzt war aber dieser Uebergang nie, daher auch immer diese Titrirungen zu hoch ausfielen.

Anders verhielt es sich mit dem Nickelpapier in Bezug auf Schärfe der Endreaction, wenn hinreichend Schwefelnatrium zutitrirt worden war, so trat beim Betupfen des Papiers ein scharf begrenzter brauner Flecken auf, indess war auch hier der Verbrauch der Schwefelnatrium-Lösung zu gross. Als das Papier auf dem der als entscheidend betrachtete letzte

Flecken sich befand, getrocknet wurde, färbten sich eine Reihe vorher gemachter Flecken, die feucht ganz farblos geblieben waren, ebenfalls braun, und als die titrirte Lösung vom gebildeten Schwefelzink abfiltrirt worden, zeigte das Filtrat Schwefelnatrium in ziemlich bedeutendem Ueberschuss an.

Derselbe Versuch wurde angestellt mit Papier, welches mit Kobaltchlorür-Lösung getränkt und getrocknet worden war.

Beim Betupfen des Papiers mit der noch nicht vollständig austitrirten Lösung des Zinks, bildete sich ein weisser Kreis auf dem Papier, der an der Peripherie blassblau auslief. Sobald aber der geringste Ueberschuss von Schwefelnatrium zutitrirt wurde, trat eine dunkle, scharf begrenzte Färbung inmitten des weissen Ringes ein, sobald das Papier den Tropfen aufgesogen hatte. Das Filtrat der so austitrirten Lösung gab mit Nitroprussidnatrium keine Reaction, mit etwas essigsaurem Bleioxyd nur eine äusserst geringe Färbung, ebenso konnte kein Zink mehr darin nachgewiesen werden.

Zu einer ammoniakalischen Zink-Lösung von 20,12 CC. wurden bei der Endreaction auf Kobaltpapier 15,1 CC. Schwefelnatrium-Lösung gebraucht. Eine gleichzeitige Prüfung mit Nickelpapier und einem Tropfen Nickelchlorür-Lösung auf einem Porzellanteller, gab noch gar keine Reaction, dieselbe trat erst ein, und auch dann erst bei längerem Warten, als im Ganzen 15,46 CC. Schwefelnatrium-Lösung verbraucht worden waren, also 0,36 CC. mehr, als bei der Kobaltreaction.

Es war hiermit ein genaues und sicheres Endreagens gefunden, so dass die Titrirungen jetzt nur noch der Bestätigung ihrer Richtigkeit bedurften.

Es wurden daher verschiedene Zinklösungen auf diese Weise titrirt, und in einer Zinkblende der Gehalt an Zink maassanalytisch und gewichtsanalytisch bestimmt. In Folgendem werde ich die Ausführung und die Resultate mittheilen.

1. Darstellung des Kobaltpapiers.

Die Endreaction trat am schärfsten ein auf Papier, welches mit einer Kobaltchlorürlösung, die in 100 CC. 0,35 Grm. CoO enthielt, getränkt war. Das Filtrirpapier wurde in Streifen von $2^1/_2$″ Breite und 10—12″ Länge geschnitten, dieselben durch die in einer Porzellanschale befindliche fast neutrale Kobaltlösung gezogen und getrocknet. Sollte das Trocknen in der Wärme geschehen und das Papier in Folge der Bildung von wasserfreiem Kobaltsalz blau geworden sein, so muss es

einige Zeit in der Kälte liegen bleiben, bis es wieder ganz weiss geworden ist.

2. Darstellung der Schwefelnatriumlösung.

1 Theil gewöhnliche Natronlauge von 1,094 spec. Gew., die möglichst kohlensäurefrei ist, wird mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt, ein gleicher Theil Natronlauge zugegeben und das Ganze mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt. Liegt eine Zeit von zwei Tagen zwischen zwei mit demselben Schwefelnatrium zu machenden Titrirungen, so muss die Schwefelnatriumlösung mit der Zinklösung von bekanntem Gehalt von Neuem gestellt werden.

3. Stellung der Schwefelnatriumlösung auf eine ammoniakalische Zinklösung von bekanntem Gehalte.

Es wurden 2,5813 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 2,0718 Grm. Zink, welches vorher bis auf constantes Gewicht geglüht worden war, abgewogen, in einem Becherglas in Salzsäure gelöst, in einen $^1/_4$ Liter-Kolben gespült, Ammon zugesetzt, bis der erst entstandene Niederschlag wieder gelöst war, und mit Wasser bis zur Marke angefüllt. Hiervon wurden drei Proben mit der Quetschhahnbürette abgemessen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit der Schwefelnatriumlösung titrirt.

I.	Angewandte Zinklösung	23,30 CC.
II.	« «	24,99 «
III.	« «	21,30 «
I.	Verbrauchte Schwefelnatriumlösung .	21,06 «
II.	« « .	22,60 «
III.	« « .	19,26 «

Auf 100 CC. Zinklösung berechnet, ergibt diess:

I. 100 CC. Zinklösung = 90,38 CC. NaS Lösung
II. 100 « « = 90,43 « « «
III. 100 « « = 90,41 « « «

Als Mittel dieser drei Bestimmungen wurde angenommen:

100 CC. Zinklösung, enthaltend 0,82872 Grm. Zink, brauchen 90,4 CC. Schwefelnatriumlösung.

4. Maassanalytische Bestimmung des Zinks in einer Zinkblende.

Von dem feingepulverten Erze wurden 4,59984 Grm. abgewogen, mit möglichst starker Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf-

gelöst, mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen und abfiltrirt. Das Filtrat wurde heiss mit einem bedeutenden Ueberschuss von Ammon gefällt, abfiltrirt und das Durchlaufende auf $^1/_2$ Liter unter öfterem Auswaschen des Niederschlags mit warmem Ammon gebracht.

Um zu erfahren, welche Differenzen entstehen, wenn der durch Ammon hervorgebrachte Niederschlag von Eisenoxydhydrat, betreffs seines Gehalts an niedergerissenem Zink vernachlässigt wird, löste ich den Niederschlag in Salzsäure, fällte nochmals mit überschüssigem Ammon, filtrirte, und titrirte das Filtrat für sich allein.

Von der Hauptlösung wurden mit der Quetschhahnbürette zwei Proben abgemessen und mit Schwefelnatrium titrirt, wie folgt:

I. Angewandt . . . . 25,4 CC. Zinklösung.
II. « . . . . 26,75 « «
I. Verbraucht . . . . 15,59 « Schwefelnatrium.
II. « . . . . 16,44 « «

Berechnet auf 500 CC. Zinklösung.

I. Verbraucht . . . . 306,88 CC. Schwefelnatrium.
II. « . . . . 307,28 « «

Zu dem Filtrat der zweiten Ammonfällung wurden im Ganzen 1,64 CC. Schwefelnatriumlösung verbraucht.

Aus der vorher angegebenen Stellung der Schwefelnatriumlösung ersieht man, dass

90,4 CC. Schwefelnatrium 0,82872 Grm. Zink

entsprechen.

Hieraus folgt für I. ohne Berücksichtigung der zweiten Ammonfällung:

$90{,}4 : 0{,}82872 = 306{,}88 : x.$ $x = 2{,}8132$ Grm. Zink.
$4{,}59984 : 2{,}8132 = 100 : x.$ **$x = 61{,}15$ Proc.** «

für II.

$90{,}4 : 0{,}82872 = 307{,}28 : x.$ $x = 2{,}8169$ Grm. Zink.
$4{,}59984 : 2{,}8169 = 100 : x.$ **$x = 61{,}23$ Proc.** «

Mit Berücksichtigung der zweiten Ammonfällung:

für I.

$90{,}4 : 0{,}82872 = (306{,}88 + 1{,}64) : x.$ $x = 2{,}8282$ Grm. Zink.
$4{,}59984 : 2{,}8282 = 100 : x.$ **$x = 61{,}48$ Proc.** «

für II.

$90{,}4 : 0{,}82872 = (307{,}28 + 1{,}64) : x.$ $x = 2{,}83194$ Grm. Zink.
$4{,}59984 : 2{,}83194 = 100\ x.$ **$x = 61{,}56$ Proc.** «

Das Filtrat der zweiten Ammonfällung macht also 0,33 Proc. Zink aus, und darf daher bei genauen Analysen nicht vernachlässigt werden.

Die gleichzeitig und mit derselben Blende vorgenommene gewichtsanalytische Bestimmung ergab

61,5 Proc. und 61,6 Proc. Zink.

Wie man sieht, eignet sich daher diese maassanalytische Bestimmung sehr gut zu Zinkanalysen, das Metall kann mit Leichtigkeit und ohne grossen Zeitaufwand in Salzen, Erzen, Metalllegirungen u. s. w. mit hinreichender Sicherheit bestimmt werden.

Wiesbaden, 23. November 1870.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Empfindlichkeit der pectral-Reactionen. E. Kappel *) macht darauf aufmerksam, dass irchhoff und Bunsen bereits früher **) auf die Zunahme hingeiesen haben, welche die Intensität der Spectren der Alkalien und der kalischen Erden mit der Steigerung der angewandten Temperatur erhre, ohne sich indessen darüber auszusprechen, ob die vermehrte Lichtärke lediglich in der erhöheten Flüchtigkeit dieser Metalle oder in der steigerten Empfindlichkeit der Reactionen zu suchen sei. Zur Entheidung dieser Frage, und um die Empfindlichkeitsgrenze derjenigen étalle zu bestimmen, über welche bisher zuverlässige Angaben nicht rliegen, hat der Verf. die Spectren der Metalle genauer untersucht, welche erhielt, als er Salzlösungen derselben mit Hülfe eines kleinen Stöhrer'hen Funkeninductors verflüchtigte, dessen secundäre Rolle eine Höhe n 20 und einen Durchmesser von 9 CM. hatte, und der bei Erregung

*) Pogg. Ann. Bd. 139 p. 628.

**) Pogg. Ann. Bd. 110, p. 161.

durch drei bis vier Grove'sche Becher einen Funken von 1,5 CM. Länge zu liefern vermochte. Da die Abhandlung bezüglich der Untersuchungsmethode einen ausführlicheren Auszug nicht wohl zulässt, so begnügen wir uns damit, über die Resultate der Arbeit des Verfassers zu berichten.

Es fand sich, dass bei zur Bildung von Spectren ausreichender Temperatur der Grad der Flüchtigkeit der Metalle an sich ohne merklichen Einfluss auf die Reaction ist, wie folgende Beispiele darthun, in welchen die Zahlen die Gewichtsmengen der Elemente in Milligr. angeben, die die Grenze der Reactionsfähigkeit, unter den angegebenen Verhältnissen, bezeichneten:

$$\text{Kalium } \frac{1}{400},$$

$$\text{Strontium } \frac{1}{100000000},$$

$$\text{Eisen } \frac{1}{26000},$$

$$\text{Quecksilber } \frac{1}{10000}.$$

Im Uebrigen schliesst der Verf. aus seinen Versuchen, dass die Empfindlichkeit der Spectralreactionen im Allgemeinen und die Zahl der Spectrallinien mit der Temperatur zunehmen, jedoch nur bis zu einem gewissen Temperaturgrade, indem, wenn die Temperatur über diesen Grad hinaus gesteigert wird, in beiden Beziehungen eine Abnahme stattfindet, ferner dass Linienreichthum und Empfindlichkeit eines Spectrums in der Weise correlate Erscheinungen sind, dass bei derjenigen Temperatur, wo jener am stärksten ausgebildet ist, auch diese ihr Maximum erreicht, sowie dass derjenige Temperaturgrad, bei welchem das Maximum der Empfindlichkeit stattfindet, für die verschiedenen Metalle verschieden ist und im Allgemeinen von den Alkalimetallen zu dem electronegativen Ende der Metallreihe steigt, endlich dass in demselben Spectrum die bei niedriger Temperatur empfindlichste Metalllinie — der Verf. hat stets nur die den Metallen entsprechenden Linien und Bänder, nicht die der Verbindungsspectren im Auge — auch bei gesteigerter Wärme diesen Rang einnimmt.

Als praktisches Ergebniss stellt der Verf. den Satz auf, dass die Spectralanalyse der Alkalien am vortheilhaftesten etwa bei der Temperatur der Knallgasflamme, diejenige der übrigen Metalle bei der des elektrischen Funkens vorgenommen wird.

Ueber eine vergleichbare Spectralscala. A. Weinhold *) schlägt vor, die Interferenzabsorptionsstreifen, welche sich im Spectrum des von einem dünnen Glimmerblatt reflectirten Lichtes zeigen, als vergleichbare Spectralscala zu benutzen und beschreibt eine auf diesem Principe beruhende Vorrichtung, welche sich an jedem Spectroscope anbringen lässt. **) Da die ausführliche Abhandlung einen Auszug nicht wohl gestattet, so müssen wir bezüglich des Weiteren auf unsere Quelle verweisen.

Ueber eine einfache, ohne Beobachtung der Temperatur u. des Druckes ausführbare Methode der Messung der Gasvolumina hat W. Gibbs ***) Mittheilung gemacht. Dieselbe hat Aehnlichkeit mit dem Verfahren von Williamson und J. W. Russel †), insofern eine besondere, calibrirte Vergleichungsröhre angewandt wird, welche über Quecksilber ein Luftquantum im feuchten Zustande enthält, dessen Volumen V_0 bei 0⁰ und 760 MM. Druck sehr genau bestimmt ist. Das calibrirte Eudiometer, welches das zu messende Gas, ebenfalls im feuchten Zustande, enthält und dicht neben der Vergleichungsröhre in der Quecksilberwanne steht, so dass die Temperatur beider Gasvolumina übereinstimmt, lässt sich, gleich wie auch diese letztere Röhre, mit Hülfe von über Rollen geführten Seilen heben und senken, so dass beide Röhren leicht so eingestellt werden können, dass die in ihnen enthaltenen Quecksilbersäulen genau dieselbe Höhe besitzen. Ist alsdann V_0^1 das in der Vergleichungsröhre enthaltene, V^1 das im Eudiometer enthaltene Gasvolumen, so ist die Grösse des letztern, nach der Reduction auf 0⁰ und 760 MM Druck, V, durch die Proportion

$$V : V_0 = V^1 : V_0^1$$

bestimmt.

Ein Colorimeter, welches so eingerichtet ist, dass es gestattet, die Dicke einer Schicht der zu prüfenden Lösung so lange zu variiren, bis sie im durchfallenden Licht vollkommen denselben Farbenton zeigt, wie eine Normallösung von gleicher Farbe, hat Duboscq ††) construirt. Dasselbe ist in den Fig. 15 u. 16 abgebildet. Die zu prüfende Flüssig-

*) Pogg. Ann. Bd. 138, p. 417.

**) Mechanicus Lorenz zu Chemnitz erbietet sich, übersandte Spectralapparate mit Scalenvorrichtungen der oben erwähnten Art zu versehen.

***) Americ. Journ. of science etc. Bd. 49, May 1870, p. 1.

†) Journ. of the Chem. soc. Bd. 17, p. 238.

††) Chem. News Bd. 21, p. 31.

Fig. 15.

Fig. 16.

keit befindet sich in dem einen, die Normallösung in dem anderen der cylindrischen Gefässe C, in welche zwei unten mit einer Glasscheibe geschlossene, in senkrechter Richtung verstellbare Cylinder T eintauchen. Die Bewegung jedes der letzteren wird mittels eines Getriebes ausgeführt, welches in eine in das senkrechte Brett eingeschnittene Zahnleiste eingreift und einen an einer Scala sich bewegenden Nonius trägt, so dass man die Entfernung des Zwischenraumes zwischen der Scheibe von T und dem Boden von C genau messen kann. Das Licht, welches der Spiegel M durch die gefärbten Flüssigkeiten hindurchsendet, wird durch Fresnel'sche Parallelopipeden, P, Fig. 16, in der Art gebrochen und reflectirt, dass sich dem durch das Fernrohr schauenden Beobachter in beiden Hälften des Gesichtsfeldes zwei aneinandergrenzende halbkreisförmige Bilder darbieten, welche durch die Farbentöne der beiden Flüssigkeitsschichten beeinflusst sind, so dass sich durch Veränderungen in den Stellungen der Cylinder T leicht eine völlige Uebereinstimmung beider Bilder erzielen lässt. Die Concentrationen der beiden Lösungen verhalten

sich dann umgekehrt wie die Höhen ihrer Schichten, die sich unterhalb der Cylinder T befinden.

Einen Saugapparat, der eine reducirte Form der Bunsen'schen Saugpumpe darstellt, beschreibt L. de Koninck.*) Der Apparat besteht aus einem Y-förmig geblasenen Glasrohr a, Fig. 17, dessen unterer Schenkel mit einem Rohr bb′ von 2 bis 4 MM. innerem Durchmesser mittels Kautschuks in Verbindung steht. Der obere Theil von b ist spiralförmig gebogen, wie es die Figur zeigt. Einer der oberen Schenkel von a ist durch einen Kautschukschlauch c mit einem Hahne einer Wasserleitung oder mit irgend einem Reservoir verbunden. Der dritte Schenkel steht mit den Apparaten, auf welche der Aspirator wirken soll, in Verbindung, und an dem Verbindungsrohre ist eine kleine zur Hälfte mit Wasser gefüllte Waschflasche d angebracht, welche als Anzeiger für den Gang des Apparates dient. Zur Regulirung des Wasserzuflusses, welche durch den Hahn der Leitung nicht gut ausgeführt werden kann, sowie zur Regulirung des von dem Apparate erzeugten Luftstromes dienen zwei Schraubenquetschhähne, für den ersteren Zweck der mit f, für den anderen der mit g bezeichnete. Wenn der Apparat zur Beschleunigung der Filtration angewandt werden soll, ist es zweckmässig, dem Rohre bb′ eine Länge von ungefähr 2 Meter zu geben; den erzeugten Druck hält das Filtrirpapier aus, wenn das Ausflussrohr des Trichters nicht allzuweit ist; für die Anwendung zum einfachen Aspirator ist eine Länge von 1 Meter hinreichend, wenn kein Druck zu überwinden ist. In diesem Falle genügen 2 bis

Fig. 17.

*) Berichte der deut. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 286.

3 Liter Wasser, um den Apparat eine Stunde lang im Gange zu erhalten.

Ein Apparat zum Auswaschen von Niederschlägen und zum Extrahiren kleinerer Mengen beliebiger Substanzen mit Wasser, Weingeist, Benzol etc., welcher die Anwendung von Dämpfen anstatt heisser Flüssigkeiten beim Extrahiren oder Auswaschen gestattet, ist in der pharmac. Centralhalle *) ohne Angabe des Autors nach Mittheilungen im Journ. f. Chem. beschrieben. Der Apparat ist in Fig. 18 abgebildet. a ist ein Trichter, in welchem sich das Filter mit dem zu behandelnden festen Körper befindet, b ein zweiter Trichter von gleichem Durchmesser, der verkehrt auf den ersteren gestülpt ist. Am besten wendet man Trichter mit abgeschliffenen Rändern an, doch lassen sich auch andere verwenden. c ist ein von einer hinlänglich weiten Kautschukröhre abgeschnittener, $1\frac{1}{2}''$, oder bei grösserem Durchmesser 2″ hoher Kautschukring, der sich an die beiden Trichter dicht anlegt. (Ringe der Art sind in den Kautschukhandlungen meistens vorräthig.) Der Dampf wird durch das Kautschukrohr d zugeleitet. Hat man über einen Dampfkessel zu verfügen, so kann das Rohr mit demselben verbunden werden, wenn man Wasserdämpfe gebrauchen will; übrigens leistet jede Kochflasche denselben Dienst. Der Dampf übt einen geringen Druck auf das Filter aus, sehr selten aber in dem Grade, dass letzteres zerreisst, weil bei zu starkem Druck ein kleiner Theil der Dämpfe einen Ausweg zwischen Glas und Papier findet. Es kann übrigens der Bunsen'sche Platinschuh oder ein Trichterchen von Pergamentpapier mit durchbohrter Spitze zur Verstärkung des Filters eingesetzt werden. Der Dampf condensirt sich in dem Raume zwischen den beiden Trichtern und die condensirte Flüssigkeit wirkt sehr energisch. — Im chemisch-technischen Laboratorium des schweizer. Polytechnicums wurde mehrfach festgestellt, dass die Menge der Waschflüssigkeit bis zum vollkommenen Auswaschen, z. B. bei Eisenoxydhydrat viel geringer ist, als bei Anwendung heissen Wassers. Extractionen mit Wasser- und Alkoholdampf liefern sehr concentrirte Flüssig-

Fig. 18.

*) Bd. 11, p. 206.

keiten. Höchst angenehm wird der Gebrauch des Apparates dadurch, dass man ihn sich selbst überlassen kann, wenn die Dampfzufuhr einmal regulirt ist. Bolley hat auf diese Weise durch Aetherdämpfe Fett, durch Alkoholdämpfe Farbstoffe in verhältnissmässig viel kürzerer Zeit, als man auf anderem Wege gebraucht haben würde, ausgezogen. Schwefelkohlenstoffdämpfe zum Ausziehen des Schwefels aus Schiesspulver ergaben den Uebelstand, dass der Kautschukring anschwoll.

Temperaturregulator für Oelbäder etc. Th. Schlösing*) hat für die Regulirung von Gasflammen zur Erhitzung von Oelbädern und ähnlichen Vorrichtungen einen Apparat construirt, den er auch besonders deshalb empfiehlt, weil er nicht so complicirt sei wie diejenigen Apparate, die auf der Anwendung des elektrischen Stromes beruhen, und vor dem Bunsen'schen den Vorzug besitze, dass er auch nicht bei längerem Gebrauche durch eintretende Verunreinigungen regelmässig zu wirken aufhöre.

Der Apparat des Verfassers besteht aus einem geschlossenen Quecksilberreservoir, welches sich in dem Raum befindet, dessen Temperatur constant erhalten werden soll, und ausserhalb desselben in eine Röhre a b, Fig. 19, endigt, die bei b mit einer dünnen Kautschukplatte überbunden ist. Bei c ist an die Röhre ein kurzes Rohr angeschmolzen, welches durch einen Kautschukschlauch mit dem durch einen Hahn abschliessbaren Kugelrohre e in Verbindung steht. Andererseits ist auf der Röhre a b mittels eines durchbohrten Stopfens ein gläserner Cylinder f g befestigt, welcher mit zwei Röhrenstücken, h k und m n, in Verbindung steht. h k ist an dem Cylinder angeschmolzen, m n in demselben durch den Stopfen g befestigt und so gestellt, dass sein Rand bei m der Kautschukplatte gegenüber und derselben sehr nahe steht. m n steht mit der Gasleitung, h k mit dem Brenner in Verbindung. Bevor man letzteren anzündet, sorgt man dafür, dass das Quecksilber die Röhre a b erfüllt und in c d bis an d steht. Wird dann das Gas, welches

Fig. 19.

*) Ann. de chim. et de phys. [IV] Bd. 19, p. 205.

durch n m, den schmalen Spalt zwischen m und der Kautschukplatte und durch hk dem Brenner zuströmt, entzündet, so dehnt sich das Quecksilber aus und fliesst, bei geöffnetem Hahn R, in die Kugel e. Wenn nun der Hahn, sobald ein in dem zu erhitzenden Raume befindliches Thermometer die Temperatur, die man erzielen und constant erhalten will, anzeigt, geschlossen wird, so kann das Quecksilber sich nur dadurch ausdehnen, dass es die Kautschukplatte in Form einer Kugelmütze ausbaucht, dieselbe dem Rand m der Zuströmungsröhre noch mehr nähert, den Spalt für die Passage des Gases verkleinert, und den Zutritt des letzteren beschränkt.

Wenn man die Lampe auslöscht, darf man nicht vergessen, den Hahn R zu öffnen, um dem Quecksilber den Rücktritt aus der Kugel e zu gestatten, weil sonst hinter der Kautschukplatte ein leerer Raum entstehen und mit der Zeit Luft in die Röhre a b eintreten würde.

Es versteht sich übrigens von selbst, dass der Gasdruck, die Weite des Spaltes zwischen b und m, die Grösse und die Form des Quecksilberreservoirs, die Dimensionen des Raumes, welcher erhitzt werden soll, endlich die Grenzen, innerhalb welcher man eine Schwankung der Temperatur zulassen will, in inniger Beziehung zu einander stehen und sämmtlich bei der Regulirung des Apparates berücksichtigt werden müssen.

Je grösser das Quecksilberreservoir ist, desto enger lassen sich, unter sonst gleichen Umständen, die Grenzen für die Temperaturschwankungen feststellen, und auch mit der Weite des Spaltes für den Durchgang des Gases nehmen die Temperaturschwankungen ab, weil bei einem engeren Spalt eine geringere Temperaturerhöhung erforderlich ist, als bei einem weiten, um einen gleich grossen Theil desselben zu verschliessen. Selbstverständlich nimmt die erforderliche Weite mit dem wachsenden Gasdruck ab, mit der Grösse des zu erhitzenden Raumes und mit der Höhe der zu erzielenden Temperatur aber zu, weshalb auch die Genauigkeit, welche für die Leistungen des Apparates zu erzielen ist, mit dem Gasdruck zunimmt, mit der Zunahme der zu erzielenden Temperatur und dem Volumen des zu erhitzenden Raumes dagegen abnimmt.

Um das Quecksilberreservoir möglichst empfindlich zu machen, gibt man ihm die Form einer langen Röhre, welche mehreremale schlangen- oder spiralförmig umgebogen ist, je nachdem es die Form des zu erhitzenden Raumes am zweckmässigsten erscheinen lässt. Selbstverständlich muss es vor dem Einfüllen des Quecksilbers gut getrocknet werden, allein

der Einschluss kleiner Luftblasen ist ohne merklichen Einfluss auf den Gang des Apparates; ein Auskochen des Quecksilbers ist überflüssig.

Was das zweckmässigste Verhältniss zwischen den Durchmessern der Kautschukplatte und der Röhre m n anbetrifft, so würde sich dasselbe durch Rechnung ausmitteln lassen. Der Verfasser hat jedoch vorgezogen, einige vergleichende Versuche darüber anzustellen, und ist bei dem Verhältniss 3 : 2 stehen geblieben, ohne dass er übrigens die Garantie dafür übernehmen will, dass dasselbe das beste sei.

Bei einem Oelbadtrockenschrank gibt der Verf. dem Apparat die in Fig. 20 dargestellte Form. Das Quecksilberreservoir wird durch eine Röhre von 25 CC. Inhalt gebildet, welche im Inneren an der einen Seitenwand des Schrankes anliegt. Die beiden Enden derselben gehen durch eine Tubulatur a, welche mit einer aus Mandelkleie u. Ofenthon hergestellten Paste ausgefüllt ist. Diese Paste bildet, nachdem sie in der Hitze erhärtet ist, zugleich den einzigen Träger des Reservoirs. Die Kautschukplatte hat 6 MM. Durchmesser, die ihr gegenüberstehende Röhre 4 MM. Der Verf. schliesst den Hahn, wenn das Thermometer eine 2 bis 3° niedrigere Temperatur anzeigt, als diejenige ist, welche erzielt werden soll, worauf der Ueberschuss der Temperatur des Oels über die des inneren Raumes die Differenz ausgleicht. Während des Tages, wo der Gasdruck etwa 2,5 CM. beträgt, lässt sich die Temperatur bis auf Schwankungen von 1° reguliren, gegen Abend, wo der Gasdruck auf 8 u. 9 CM. steigt, erhebt sich die Temperatur ungefähr um 3°. Im letzteren Falle lässt sich aber durch Verengerung der Spalte, welche das Gas durchströmt, die frühere Constanz wieder herstellen. — Der Verf. hat die Temperatur von Oelbadtrockenschränken in dieser Weise täglich acht Monate lang regulirt und der Apparat functionirte nach Verlauf derselben noch wie am ersten Tage.

Fig. 20.

Wenn der Apparat bei Oelvollbädern angewandt werden soll, so erhält er die in Fig. 21 dargestellte Form. Die Röhre, welche das Reservoir bildet, hat dasselbe Volumen, ist aber spiralförmig gebogen und wird durch eine Platindrahtschlinge getragen. Ein solches Oelbad von

Fig. 21.

2 Liter Capacität kann man mit derselben Genauigkeit reguliren, wie den Trockenschrank.

Bei grossen Wasserbädern von 70 CM. Höhe benutzt der Verf. als Quecksilberreservoir Röhren von 60 CC. Inhalt. Als er 4 Bäder dieser Art, in denen er Versuche über die Gährung des Tabaks anstellte, vier Monate lang auf Temperaturen zwischen 35 und 45° erhitzte, konnte er während dieser Zeit die Temperatur stets bis auf $^1/_5{}^0$ constant erhalten.

Für gewöhnliche Fälle reicht der beschriebene Apparat vollständig aus, für feinere Versuche kann dessen Leistungsfähigkeit noch bedeutend erhöht werden, wenn man den äussersten Glascylinder, der das Rohr des Quecksilberreservoirs umgibt, durch eine Kugel mit vier Armen, Fig. 22, ersetzt, und zwischen der Kautschukplatte und dem Gaszuleitungsrohr eine kleine hölzerne Platte anbringt, welche leicht an der Kautschukplatte anliegt und deren Stiel in dem oberen Arm der Kugel befestigt ist. Bei dieser Einrichtung ist es nicht nöthig, den Durchmesser des Gaszuleitungsrohres nach dem der Kautschukplatte in der angegebenen Weise zu reguliren, der erstere kann vielmehr grösser sein als letzterer. Die Spalte dagegen, welche dadurch an Umfang gewinnt, kann enger gestellt werden, so eng, dass die geringste Ausdehnung des Quecksilbers, indem sie die Kautschukkappe und durch diese die Holzplatte vorantreibt, eine Abnahme des Gaszuflusses veranlasst. Die Holzplatte besitzt auf der dem Gaszuleitungsrohr zugekehrten Fläche einen kleinen Falz, damit sie, selbst wenn sie ganz auf der Oeffnung des Rohres aufliegt, den Zufluss des Gases niemals vollständig unterbricht. — Mit einem solchen Apparat, dessen Reservoir 25 CC. Inhalt besass, hat der Verf. die Temperatur eines 8 Liter fassenden Oelbades constant auf 180 bis 181° erhalten, obwohl der Gasdruck sich währenddem von 2,5 auf 9 CM. steigerte.

Fig. 22.

Ein Kaliapparat. L. de Koninck *) hat dem Mitscherlich-schen Apparat, welcher in seiner ursprünglichen Gestalt den Gasen einen zu raschen Durchgang durch die Lauge gestattet und daher, wenn die zu absorbirenden Gase nur in kleiner Menge in dem Gasgemisch vorhanden sind, Unsicherheit der vollständigen Absorption bedingt, die in Fig. 24 abgebildete Form gegeben, welche die Gase zwingen soll, viermal die absorbirende Flüssigkeit zu durchdringen und längere Zeit mit den benetzten Wänden in Berührung zu bleiben.

Fig. 24.

Leichte und bequeme Darstellung kleiner Gewichte. Nach H. Reinsch **) lassen sich ganz genaue kleine Gewichte sehr leicht, schnell und sicher darstellen, wenn man ein Stückchen geradlinig gestreckten, 0,5 MM. starken Aluminiumdraht, für 10 Milligrammgewichte z. B. 100 Mgr., genau abwägt, dann auf einem Papier eine Linie zieht, genau so lang, wie der Draht, diese auf dem bekannten geometrischen Wege in 10 gleiche Theile theilt, die Theile auf den Draht durch einen Strich mit dem Federmesser überträgt und ihn hierauf mit einer guten Scheere in 10 Stücke zerschneidet. Für die kleinsten Gewichte unter 5 Mgr. soll man sich eines dünneren, für die grösseren, über 20 Mgr. bis zu 100 Mgr., eines dickeren Drahtes bedienen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Einwirkung des Jods auf unterschwefligsaure Salze. E. Sherer und G. Rumpf ***) hatten in ihrer Arbeit über die verschiedenen Methoden der Braunsteinprüfung hervorgehoben, dass, wenn man nach der Methode von Bunsen arbeite, die Bestimmung des Jods sofort nach der Beendigung des Chloreinleitens vorgenommen werden müsse, da nach längerer Zeit der Gehalt an freiem Jod durch Zersetzung von Jodwasserstoff zunehme. Veranlasst durch diese Beobachtung hat

*) Ber. der deut. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 287.

**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 31, p. 18.

***) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 46.

C. R. A. Wright*) untersucht, ob nicht überhaupt bei der Bestimmung des Jods durch unterschwefligsaures Natron noch andere äussere Umstände von Einfluss sein können. — Der Verf. hat dabei gefunden, dass wenn eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron in höherer Temperatur mit Jodlösung titrirt wird, ein grösserer Betrag der letzteren angewendet werden muss, als dem in gewöhnlicher Temperatur ausgemittelten normalen Verhältniss entspricht. Er erklärt diese Erscheinung aus der Annahme, dass dabei das Jod zum Theil durch das gebildete tetrathionsaure Salz und die Ueberführung desselben in schwefelsaures Salz in Anspruch genommen werde und findet eine Stütze für diese Ansicht in der Thatsache, dass auch, wenn überschüssige Jodlösung zu unterschwefligsaurem Natron hinzugefügt wird und diese Flüssigkeit längere Zeit in gewöhnlicher Temperatur steht, mehr Jod verschwindet, als der einfachen Einwirkung desselben auf das unterschwefligsaure Salz entspricht, wie sich denn in einer solchen Flüssigkeit leicht die gebildete Schwefelsäure nachweisen lasse, wenn auch das unterschwefligsaure Salz selbst vollständig frei davon sei. Obwohl sich nun nicht recht einsehen lässt, welche Bedeutung diese Thatsachen für die in kurzer Zeit vollendete Titrirung von Jod mit unterschwefligsaurem Natron in gewöhnlicher Temperatur haben sollen, und wie man die Ansicht des Verfassers motiviren könnte, dass bei den oben erwähnten Beobachtungen von Sherer und Rumpf ähnliche Umstände mit von Einfluss gewesen sein möchten, so sind doch die Einzelheiten der Versuche des Verfassers nicht ohne Interesse, weshalb wir nicht unterlassen wollen, das Wesentliche derselben hier mitzutheilen.

Es wurde jede von elf Flaschen mit 25,65 CC. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron und ungefähr 200 CC. Wasser beschickt, und in der ersten Flasche sofort bei gewöhnlicher Temperatur, in der zweiten, nachdem deren Inhalt auf etwa 60^0 erwärmt worden und wieder erkaltet war, die Titration mit einer Jodlösung, welche im Liter 5 Grm. Jod enthielt, vorgenommen. Acht Flaschen wurden ebenfalls, und zwar auf verschiedene Temperaturen, erhitzt und Jodlösung zu dem heissen Inhalt, jedoch in etwas geringerer Menge als nach dem ersten Versuch zur vollständigen Oxydation des unterschwefligsauren Salzes erforderlich war, hinzugefügt. Es wurde dabei mit Sorgfalt darauf geachtet, dass die Jodlösung direct in die heisse Salzlösung einfloss und nicht erst mit den

*) Chem. News. Bd. 21, p. 103.

Gefässwänden in Berührung kam, was zu einer Verflüchtigung von Jod hätte Veranlassung geben können. Hiernach kühlte der Verf. durch Einstellen der Flaschen in kaltes Wasser rasch ab und titrirte den noch vorhandenen Rest des unterschwefligsauren Natrons aus. — Die letzte Flasche diente nochmals zu einer Titrirung bei gewöhnlicher Temperatur nach Beendigung der übrigen Versuche, d. h. zur Constatirung, dass das unterschwefligsaure Salz etwa mittlerweile seinen Titer nicht geändert habe.

Die nachstehende Uebersicht enthält die Resultate der Versuche. Die erste Spalte nach der Nummernreihe gibt die Temperatur an, bis zu welcher die Lösung erhitzt worden war, die zweite diejenige, welche die Flüssigkeit nach dem Zusatz der ersten Quantität Jodlösung besass, die dritte das Mittel dieser beiden Temperaturen, die vierte die im Ganzen verbrauchten Quantitäten der Jodlösung, die fünfte die Differenz zwischen den Zahlen der vorhergehenden Reihe und dem Mittel der ersten beiden Versuche und die letzte diese Differenz in Procenten der bei gewöhnlicher Temperatur verbrauchten Jodlösung:

No.	Temperaturen in Graden.			CC. Jodlösung.	Differenzen.	
1	—	—	16	39,6	—	—
2	—	—	25	39,4	—	—
3	32	28	30	39,8	0,3	0,75
4	40	36	38	40,0	0,5	1,25
5	52	44	48	40,1	0,6	1,50
6	55	46	50	40,1	0,6	1,50
7	86	65	75	40,7	1,2	3,00
8	88	78	83	40,9	1,4	3,50
9	100	83	91	41,4	1,9	4,75
10	100	85	92	41,2	1,7	4,25
11	—	—	16	39,5	—	—

Als der Verf. 25,65 CC. einer schwächeren Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welche 63,3 CC. der Jodlösung entsprachen, mit einem Ueberschuss der letzteren, welcher in drei Versuchen 6,7, 16,7 und 36,7 CC. betrug, versetzte, die Flüssigkeit im Dunkeln in gut verschlossenen Flaschen 24 Stunden lang in einer Temperatur von 10 bis 20^0 sich selbst überliess, hierauf einen kleinen Ueberschuss unterschwefligsauren Natrons hinzufügte und letzteren mit Jodlösung zurücktitrirte, ergab sich ein Verlust an Jod, welcher beziehungsweise 3,1, 3,4 und 8,3 CC. von dessen Lösung entsprach.

Zur Bestimmung des Selens. Einer ausführlicheren Abhandlung von B. Rathke *), Beiträge zur Kenntniss des Selens enthaltend, entnehmen wir Einiges über die Methode, nach welcher er eine Verbindung des Schwefels mit Selen analysirte.

Die aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte, auf's Feinste pulverisirte Substanz wurde, nachdem sie einige Tage lang zur Verflüchtigung von eingeschlossenem Schwefelkohlenstoff an der Luft gelegen hatte und dann über Schwefelsäure getrocknet worden war, einige Stunden lang mit einer concentrirten Lösung von reinem Cyankalium digerirt, wobei sie sich vollständig und als Ganzes löste, und nicht etwa in der Weise, dass zuerst hauptsächlich Selen unter Zurücklassung von Schwefel in Lösung ging. Nachdem die Flüssigkeit verdünnt worden war, wurde das Selen durch verdünnte Salzsäure gefällt, das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Schwefel durch Einleiten von Chlor in der Hitze in Schwefelsäure verwandelt und letztere mit Chlorbaryum gefällt. Bei einem Versuche wurde die Fällung des Selens, wie H. Rose das vorgeschlagen hat, durch Wärme beschleunigt und zuletzt gekocht, bis keine Gasentwickelung mehr bemerkt werden konnte, während die Dämpfe in vorgeschlagene Natronlauge traten, wo etwa mitverflüchtigter Schwefelcyanwasserstoff zurückgehalten werden sollte. Als der Kolben geöffnet wurde, war starker Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken, und Verf. überzeugte sich durch einen besonderen Versuch, dass reines Schwefelcyankalium, mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, Schwefelwasserstoff entwickelt. Offenbar wird durch verdünnte Säure in der Hitze, ebenso wie durch concentrirte, Kohlenoxysulfid entwickelt, welches sich aber mit dem kochenden Wasser sogleich zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff umsetzt. Der durch diesen Umstand bedingte Verlust ist indessen ausserordentlich gering. Statt 100 Proc. wurden 99,92 Proc. erhalten.

Zur Controle führte der Verf. einige Selenbestimmungen in der gewöhnlichen Weise, durch Oxydation und Fällung des Selens mittels schwefliger Säure, aus, wobei er auf eine Fehlerquelle aufmerksam wurde, welche leicht zu den gröbsten Irrthümern führen kann. Bekanntlich kann selenige Säure, welche durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure erhalten worden ist, von letzterer durch einmaliges Eintrocknen im Wasserbade nicht vollständig befreit werden, sondern es ist dazu die Wiederholung dieser Operation erforderlich. Im vorliegenden Falle, wo die neben

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 108, p. 235.

der selenigen Säure entstandene Schwefelsäure das Eintrocknen der Flüssigkeit unmöglich machte, war die völlige Entfernung der Salpetersäure noch schwieriger. Es wurde daher, um dieselbe zu zerstören, wiederholt mit einigen Tropfen Salzsäure eingedampft, was nach Rose statthaft erscheint, und erst dann durch schweflige Säure das Selen gefällt. Die so gefundenen Selenmengen stimmten unter sich nicht überein und blieben um viele Procente unter den durch die Analyse mittels Cyankaliums gefundenen zurück, was, wie der Verf. sich durch directe Versuche überzeugte, daher kommt, dass selenige Säure, mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne gedampft, sich zum grossen Theil verflüchtigt.

0,2314 Grm. Selen wurden mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die Lösung nach der Verjagung der Untersalpetersäure mit Wasser verdünnt, im Wasserbade in einem Schälchen zur Trockne gebracht, der Rückstand, um Verluste durch Chlorentwickelung und dadurch bedingtes Spritzen zu vermeiden, noch einmal in Wasser gelöst und die Lösung wieder abgedampft, der Rückstand sodann 4mal mit verdünnter Salzsäure zur Trockne gebracht, endlich aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung das Selen durch schweflige Säure gefällt, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden so nur 0,1038 Grm. = 44,85 Proc. des angewandten Selens wiedererhalten.

Um sicher zu sein, dass der Verlust nicht durch irgend welche andere Ursachen veranlasst sei, wurden zum Vergleich daneben 0,2608 Grm. Selen ganz in derselben Weise behandelt, indem nur statt der Salzsäure gleiche Mengen Wassers angewandt wurden. Der Verf. erhielt 0,2572 Grm. Selen, d. h. 98,60 Proc. wieder. Bei so anhaltender Erhitzung im Wasserbade (im Ganzen 6 Stunden lang) scheinen also geringe Mengen von seleniger Säure auch bei Vermeidung von Salzsäure sich zu verflüchtigen.

Ganz unstatthaft aber ist es, Selen durch Königswasser zu oxydiren, wenigstens bei Abwesenheit von starken Basen. Selenigsaure Salze scheinen nämlich der Zersetzung durch Salzsäure nicht zu unterliegen, wie der Verf. aus der sehr annähernden Richtigkeit einiger von ihm ausgeführten Bestimmungen von Selen in organischen Substanzen schliesst. So wurden in reinem, bei 107 bis 108° siedendem Selenäthyl durch Oxydation mit Salpetersäure und chromsaurem Kali, sechsmaliges Eindampfen mit Salzsäure bis zur Trockne und Fällen des Selens durch schweflige Säure 57,12 Proc. statt 57,82 Proc. Selen gefunden. Auch als der Verf. bei der Oxydation organischer Substanzen statt des chromsauren Kalis Chromsäure anwandte und zu deren Zersetzung 2 bis 3mal mit Salzsäure ab-

dampfte, wurde bis auf Differenzen von ungefähr 1 Proc., welche sich leicht anders erklären lassen, die theoretische Menge Selens gefunden. Es scheint also die selenige Säure, auch wenn sie an Chromoxyd gebunden ist, durch Salzsäure nicht freigemacht und verflüchtigt zu werden. Hiernach ist es wahrscheinlich auch statthaft, das Selen durch Salzsäure und chlorsaures Kali zu oxydiren, eine Muthmaassung, welche der Verf. übrigens noch nicht durch Versuche bestätigt hat.

Ueber die Zersetzung verdünnter Eisenoxydsalzlösungen in der Hitze. Der Niederschlag, welcher in einer Eisenoxydsalzlösung beim Kochen derselben mit essigsaurem Natron entsteht, wird bald als basisch essigsaures Salz, bald als Oxydhydrat angesehen. H. Debray *) hält ihn, gestützt auf das sogleich zu beschreibende Verhalten verdünnter Eisenchloridlösungen für Oxydhydrat und zwar in seiner colloidalen Form, in welcher es in kaltem Wasser und verdünnten Säuren löslich, in Salzlösungen aber unlöslich ist, worin auch der Grund liegt, dass es, wie schon längst bekannt ist, mit einer Lösung von Salmiak oder von essigsaurem Ammon ausgewaschen werden muss.

Wenn man nämlich eine Lösung von Eisenchlorid so stark verdünnt, dass ihre Farbe kaum sichtbar ist, und dann erwärmt, so bemerkt man, dass sich die Flüssigkeit von 27^0 an stark färbt und die charakteristische Farbe der basischen Eisenchloridlösung annimmt. Diese Umwandlung wird nicht durch Salzsäureverlust bewirkt, weil sie auch in verschlossenen Gefässen erfolgt. Die Lösung behält auch nach dem Erkalten die rothe Farbe bei und die chemischen Eigenschaften des Eisensalzes sind nun vollständig verändert, denn Ferrocyankalium fällt kein Berlinerblau mehr, sondern nur einen blass grünlich blauen Niederschlag, und Kochsalzlösung fällt aus der erwärmten Lösung einen gallertartigen Niederschlag von Oxydhydrat, welches, wenn es sofort ausgewaschen wird, in reinem Wasser sich auflöst, aber nach 1 bis 2tägiger Berührung mit der Salzlösung seine Löslichkeit verliert. Wird die durch Wärme modificirte Lösung dialysirt, so diffundirt fast ganz eisenfreie Salzsäure und im Dialysator bleibt lösliches Eisenoxyd. Das Eisenchlorid zersetzt sich demnach bei etwa 70^0 in Salzsäure und ein Eisenoxyd, welches in Wasser und verdünnter Salzsäure löslich, in Salzlösungen jedoch unlöslich ist und somit in seinen Eigenschaften ganz mit dem colloidalen Eisenoxyd Graham's übereinstimmt.

---

*) Compt. rend. Bd. 68, p. 913.

Das Verhalten aller Eisenoxydsalze mit einbasischen Säuren ist dasselbe wie das des Chlorids, die Salze der zweibasischen Säuren, wie z. B. das schwefelsaure Salz, geben dagegen beim Erwärmen unlösliche basische Salze.

Zur Aufschliessung von Chromeisenstein vermischt J. Blodget Britton *) 0,5 Grm. des möglichst fein pulverisirten Minerals auf das Innigste mit 4 Grm. eines Gemenges von einem Theil chlorsaurem Kali und drei Theilen Natronkalk und erhitzt die Mischung mindestens anderthalb Stunden lang in einem bedeckten Platintiegel in heller Rothgluth. Die nicht geschmolzene Masse lässt sich nach dem Erkalten durch einige sanfte Schläge von den Wänden des Tiegels vollständig loslösen. Dieselbe wird zerrieben, mit 18 CC. heissem Wasser übergossen, zwei bis drei Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit 15 CC. Salzsäure «von gewöhnlicher Stärke» vermischt, worauf sich beim Umrühren mit einem Glasstabe in wenigen Minuten, ausser etwa vorhandener Kieselerde, welche in einem flockig-gallertartigen Zustande zurückbleibt, Alles auflöst.

Zur Bestimmung der Chromsäure versetzt der Verf. die auf 3 Unzen verdünnte Lösung mit der Auflösung von 1 Grm. Eisen in verdünnter Schwefelsäure, verdünnt weiter bis auf etwa 8 Unzen und bestimmt das dann noch vorhandene Eisenoxydul mit übermangansaurem Kali. — Soll auch der Eisengehalt bestimmt werden, so behandelt Verf. die in ähnlicher Weise dargestellte Lösung mit Zink und titrirt dann ebenfalls mit übermangansaurem Kali.

Neue Methode zur Trennung des Zinns von Arsen, Antimon und Molybdän. Diese von F. W. Clarke **) angegebene Methode gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelverbindungen der betreffenden Metalle gegen Oxalsäure. Zinnsulfür und -sulfid werden, frisch gefällt und noch feucht, leicht bei mässig langem Kochen mit überschüssiger Oxalsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt; das Sulfür geht dabei in unlösliches, krystallinisches Oxydulsalz über, das Sulfid dagegen wird vollständig gelöst. Auf Musivgold scheint das Reagens nicht einzuwirken. In Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure kann Zinn durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Die Schwefelverbindungen des Arsens zeigen sich, selbst bei langem Kochen, fast indifferent gegen Oxalsäure. Aeusserst geringe Mengen Arsens

*) Chem. News. Bd. 21, p. 266.
**) Chem. News. Bd. 21, p. 124.

gehen zwar mitunter in Lösung, aber wenige Blasen Schwefelwasserstoff schlagen sie wieder nieder, und selbst ein sehr grosser Ueberschuss an Oxalsäure hindert die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff nicht.

Vom Schwefelantimon gehen zwar bei langem Kochen mit Oxalsäure bedeutende Quantitäten in Lösung, allein Schwefelwasserstoff schlägt sie vollständig wieder nieder.

Dreifachschwefelmolybdän scheint beim Kochen mit Oxalsäure vollständig unangegriffen zu bleiben, selbst wenn das Kochen sehr lange Zeit fortgesetzt wird.

Mit den Sulfiden des Wolframs konnte der Verf. keine übereinstimmende Resultate erhalten; unter gewissen Umständen scheinen sie in der Säure ganz unlöslich zu sein, allein mitunter wurde auch eine vollständige Zersetzung beobachtet, wobei das Metall theilweise in Lösung ging.

Hiernach liesse sich mit Hülfe von Oxalsäure Zinn vollständig vom Arsen und vom Molybdän und fast vollständig vom Antimon trennen. Wenn nur Arsen und Antimon von Zinn zu trennen sind, verfährt der Verf. folgendermaassen. Zu der Lösung, welche die drei Metalle, das Zinn als Oxyd, enthält, fügt er Oxalsäure und zwar etwa 20 Grm. für jedes Gramm Zinn: die Lösung muss dabei so concentrirt sein, dass die Oxalsäure in der Kälte auskrystallisirt. Der Verf. erhitzt dann zum Kochen und leitet etwa zwanzig Minuten Schwefelwasserstoff ein. Zuerst bemerkt man keinen Niederschlag, allein, wenn die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, beginnen sich die Schwefelverbindungen von Arsen und Antimon abzuscheiden und in wenigen Augenblicken sind sie vollständig gefällt. Hierauf wird das Ganze ungefähr eine halbe Stunde lang an einem warmen Ort stehen gelassen und filtrirt. Jede Spur von Arsen und von Antimon soll alsdann aus der Flüssigkeit entfernt sein, so dass man dieselben weder im Marsh'schen Apparat aufzufinden vermag, noch Antimonflecken mit Zink auf Platina niederschlagen kann, zwei Prüfungsmittel, deren Angaben, wie der Verf. sich durch directe Versuche überzeugte, durch die Gegenwart von Oxalsäure nicht beeinflusst werden. Das Schwefelarsen soll absolut frei von Zinn sein; das Schwefelantimon reisst zwar stets Spuren von Schwefelzinn mit nieder, welche jedoch, wenn der Versuch mit der gehörigen Sorgfalt ausgeführt wird, so gering sein sollen, dass man sie kaum auffinden kann und welche im Allgemeinen vernachlässigt werden können. Wenn man dagegen die grösste Genauigkeit zu erhalten beabsichtigt, so soll man wieder in einem alkali-

schen Schwefelmetall auflösen, einen Ueberschuss von Oxalsäure zusetzen, mit etwas starkem Schwefelwasserstoffwasser kochen, filtriren und das Filtrat der zuerst erhaltenen Lösung zufügen.

Für die Trennung des Zinns vom Molybdän, welches durch Schwefelwasserstoff bekanntlich schwierig gefällt wird, hat der Verf. das Verfahren etwas abgeändert. Wenn man der Auflösung eines molybdänsauren Salzes eine solche eines alkalischen Schwefelmetalls im Ueberschuss und hierauf eine beträchtliche Quantität verdünnter Salzsäure zusetzt und das Ganze über Nacht an einem warmen Orte stehen lässt, wird das Molybdän bis auf jede Spur niedergeschlagen und der Niederschlag lässt sich durch ein Gemische von verdünnter Salzsäure und Salmiak leicht auswaschen. Wenn auf diese Weise Zinn und Molybdän zusammen gefällt worden sind, so kann jede Spur des ersteren Metalles durch dreiviertelstündiges Kochen der gemischten Sulfide mit Oxalsäurelösung, welche in der oben angegebenen Weise bereitet ist, ausgezogen werden, doch ist es nützlich, ein wenig verdünnte Salzsäure zuzusetzen. In dem Filtrat lässt sich kein Molybdän mit den gewöhnlichen Prüfungsmitteln nachweisen. — Ist gleichzeitig Antimon vorhanden, so muss auch, unmittelbar vor dem Aufhören des Kochens, ein gleiches Volumen starken Schwefelwasserstoffwassers zu der Lösung gegeben werden, um alles etwa aufgelöste Antimon wieder zu fällen.

Da die Gegenwart der Oxalsäure in der Zinnlösung der Abscheidung des Metalls nach den gewöhnlichen Methoden in gewissem Grade hinderlich ist, so war der Verf. bemüht, für diesen Zweck ein besonderes Verfahren auszumitteln. Er fand, dass sich in folgender Weise experimentiren lässt. Die Lösung wird mit Ammon schwach alkalisch gemacht, mit soviel Schwefelammonium versetzt, dass der zuerst gebildete Niederschlag sich wieder auflöst, das gelöste Sulfosalz durch einen Ueberschuss von Essigsäure zersetzt und der entstandene Niederschlag vor dem Filtriren mehrere Stunden lang an einem warmen Orte stehen gelassen. Säuren, welche stärker sind als Essigsäure, können nicht angewandt werden, weil sie Oxalsäure frei machen und dadurch eine Wiederauflösung von Zinn verursachen würden. Der Niederschlag, welcher zuerst in seiner Farbe von weiss bis hellgelb variirt, wird sehr rasch dunkel und scheint aus einer Mischung von Zinnoxyd und Schwefelzinn zu bestehen. Derselbe wird mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon gewaschen und nach dem Glühen als Oxyd gewogen. — Bei zwei Versuchen, welche der Verf. mit einer Mischung einer gewogenen Quantität Zinn mit unbekannten

Mengen von Arsenik und Antimon anstellte, fand er nach seinem Verfahren 99,93 und 99,57 Proc. Zinn. Den im zweiten Falle stattgefundenen Verlust setzt er auf Rechnung des Umstandes, dass er den Zinnniederschlag vor der Filtration nicht lange genug habe absitzen lassen.

Für die Trennung des Arsens vom Antimon, welche beide als Schwefelmetalle erhalten werden, empfiehlt der Verf. die Methode von Bunsen mit schwefliger Säure als die beste, obwohl sie auch keine ganz vollkommene Resultate liefere. Die Fällung des Arsens als arsensaure Ammonmagnesia aus einer Lösung in Schwefelalkalimetall, nach dem Verfahren von Lenssen, fand er nicht anwendbar.

Zum Schluss empfiehlt der Verf. noch bei Analysen von aus Zinn und Antimon bestehenden Legirungen, bei denen es nur auf eine ungefähre Bestimmung ankomme, die Oxydation mit Salpetersäure und die Wägung der entstandenen Oxyde (SnO_2 und SbO_4) nach der Erhitzung mit salpetersaurem Ammon. Der Gehalt an beiden Metallen soll dann durch Rechnung gefunden werden.

G. C. Wittstein *) hat das Verfahren des Verfassers, soweit es die Trennung des Zinns vom Arsen und Antimon betrifft, durch A. B. Clark j. einer Prüfung unterziehen lassen und erklärt es nach dem Resultate derselben für ganz unbrauchbar.

Es wurden 0,2 Grm. Zinn, 0,2 Grm. Antimon und 0,25 Grm. arsenige Säure (0,19 Grm. Arsen entsprechend) zuerst in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure aufgelöst. Da sich jedoch hierbei ein Ueberschuss der letzteren Säure nicht vermeiden lässt, und beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die oxalsäurehaltige heisse Flüssigkeit anfangs gar keine sichtbare Veränderung und später nur eine sehr schwache hellgelbe Ausscheidung, anscheinend von Schwefel, eintrat, so wurde die Schuld auf die Salpetersäure geschoben, die Lösung beseitigt und eine neue salzsaure durch Mithülfe von chlorsaurem Kali dargestellt. Nachdem aus derselben der letze Rest des freien Chlors ausgetrieben war, zeigte sie beim Erkalten eine starke, weisse Trübung, welche jedoch auf Zusatz von Oxalsäure wieder vollständig verschwand.

Das Schwefelwasserstoffgas wurde wieder in die siedend heisse Lösung geleitet. Auch diesmal blieb anfangs Alles klar, dann entstand eine gelbe, allmählich in das Orange neigende Trübung, aber offenbar viel zu

*) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. 19, p. 551.

gering, um annehmen zu können, dass damit alles Antimon und Arsen ausgefällt gewesen sei.

Da die von Clarke erwähnte, siedendheiss mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung einen Widerspruch in sich selbst enthält, so blieb, um eine vollständige Ausfällung des Fällbaren zu erzielen, nichts übrig, als das Gas in die kalte Lösung zu leiten, was denn auch den besten Erfolg hatte. Der Niederschlag wurde am folgenden Tage auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in eine Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Ammon in 9 Th. Wasser gespült und einen Tag lang in gewöhnlicher Temperatur digerirt.

Die von dem nicht Gelösten abfiltrirte ammoniakalische Lösung hinterliess beim Verdunsten rein gelbes Schwefelarsen, das sich in rauchender Salpetersäure vollständig auflöste, mithin weder Antimon noch Zinn enthielt und durch schwefelsaure Magnesia und Ammon in arsensaure Ammon-Magnesia verwandelt wurde. Die von letzterer getrennte Flüssigkeit zeigte sich völlig frei von Arsen. In dem Niederschlage befanden sich aber nur 0,051 Grm. Arsen; mithin fehlten noch 0,139 Grm.

Der von dem kohlensauren Ammon nicht gelöste Antheil des Schwefelwasserstoff-Niederschlags wurde erst bei 70⁰ getrocknet, dann der grösste Theil davon mit rauchender Salpetersäure behandelt und dadurch nebst dem Metalle auch aller Schwefel oxydirt. Durch Bestimmung der in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefelsäure, Berechnung dieser auf Schwefel und Abziehen des letzteren vom Gewichte der Schwefelverbindungen wurde die damit verbundene Menge Metalls ausgemittelt, welche zu 0,339 Grm. (0,2 Grm. Antimon und 0,139 Grm. Arsen) erwartet wurde. Statt dessen wurden 0,428 Grm. erhalten.

Ungeachtet dieses entmuthigenden Resultates wurde die Untersuchung zu Ende geführt, indem die vom Schwefelwasserstoffniederschlage getrennte Flüssigkeit, nach der Uebersättigung mit Ammon mit viel Schwefelammonium versetzt und sodann mit Essigsäure angesäuert wurde. Der dabei erhaltene Niederschlag wurde in Zinnoxyd verwandelt und gewogen; er enthielt 0,111 Grm. Zinn.

Mit dem Antimon hatte sich also beinahe die Hälfte des Zinns niedergeschlagen (und kohlensaures Ammon hatte aus diesem Niederschlage nur etwas über $^{1}/_{4}$ des vorhandenen Arsens aufgenommen).

Bei einer zweiten, mit denselben Mengen der drei Metalle ausge-

führten Untersuchung wurden noch ungünstigere Resultate, nämlich 0,023 Grm. Arsen, 0,507 Grm. Antimon und 0,060 Grm. Zinn erhalten.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Jodoformbildung als Reaction auf Weingeist. Hager*) bestätigt die Angaben Liebens,**) dass man bei 1000facher Verdünnung nach mehreren Stunden noch Jodoform erhält. Bei 2000facher Verdünnung muss man schon einen Tag warten, ehe sich einige Jodoformpartikelchen absetzen. Diese erscheinen wie Stäubchen, jedoch unter dem Mikroskop, bei 250 — 400facher Vergrösserung, lassen sie sich mit aller Sicherheit als Jodoform constatiren. Die characteristischen Formen des Jodoforms zeigt Fig. 25, jedoch muss ich hierzu bemerken, dass man nicht selten auch regelmässig ausgebildete 6seitige Tafeln erhält, welche den bekannten Cystinkrystallen täuschend ähnlich sehen. (N.)

Fig. 25.

Hager beobachtet ein von Lieben's Angabe etwas abweichendes Verfahren. Als Reagens verwendet derselbe eine mit Jod übersättigte Lösung von Jodkalium in seinem 5—6fachen Gewicht Wasser und eine Kalihydrat-Lösung von circa 10 Proc. Gehalt. Zu der klaren Lösung setzt man 5—6 Tropfen der Kalilösung, erwärmt bis auf 40—50° C. und gibt dann von der Jodlösung so lange unter gelindem Agitiren zu, bis die Flüssigkeit etwas gelbbräunlich gefärbt ist. Verschwindet diese Farbe beim Umschütteln nicht, so setzt man mittelst eines Glasstabes noch 1—2 Tropfen Kalilösung hinzu oder gerade so viel, dass völlige Entfärbung eintritt. In der Ruhe sammelt sich das gebildete Jodoform in gelblichen Krystallen auf dem Boden des Reagirglases. Man decantirt und bringt den letzten Tropfen unter das Mikroskop. — In Betreff der

---

*) Pharm. Centralhalle 1870, p. 153.

**) Diese Zeitschr. Bd 9, p. 265.

Ausführung der Reaction auf Weingeist ist noch zu bemerken, dass, wenn der zu prüfende Körper nicht auflöslich in Wasser ist, man ihn mit dem 5—10 fachen lauwarmen Wassers kräftig durchschüttelt, die Mixtur in ein mit Wasser gut nass gemachtes Filter giesst, und das klare wässerige Filtrat mit Kali und Jod versetzt.

Nachtrag zur Lieben'schen Alkoholreaction. Lieben*) hat nachträglich gefunden, dass, entgegen den Angaben Lefort's, chem. reiner Methylalkohol nicht zu denjenigen Substanzen gehört, welche mit Jod und Kali Jodoform geben. Der reine Methylalkohol gibt in wässeriger Lösung mit Kali und Jod kein Jodoform. Man wird sich daher künftig dieser Reaction mit grossem Vortheil zur Prüfung des Methylalkohols auf seine Reinheit bedienen können. Entstehung von Jodoform deutet auf Verunreinigung (Aceton, Aethylalkohol) hin.

Prüfung des Chloroforms auf Alkohol. Hager**) führt diese Prüfung mit Hülfe der Lieben'schen Reaction wie folgt aus: In ein langes Proberöhrchen gibt man 1—2 CC. Chloroform, dazu 5—10 CC. Wasser, erwärmt auf 30—40 ^{0} C. und schüttelt einigemal recht kräftig durcheinander, so dass das Gemisch für einige Augenblicke einer weissen Emulsion ähnlich ist. Man giesst darauf auf ein gut mit Wasser angefeuchtetes Filter und versetzt das wasserhelle und noch lauwarme Filtrat zuerst mit der pag. 492 genannten überjodirten Jodkaliumlösung bis zur braunen Färbung und dann vorsichtig und zuletzt in längeren Pausen tropfenweise mit der Kalihydratlösung bis zur Entfärbung. Man stellt 12—24 Stunden bei Seite und unterwirft die letzten Tropfen der mikroskopischen Prüfung. Lieben zählt das Chloroform zu den Substanzen, welche Jodoform geben, bemerkt aber, dass möglicher Weise sein Chloroform Weingeist enthalten haben könne.

Prüfung des Chloralhydrats auf Chloralalkoholat oder auf Weingeist. Nach Hager***) gibt das Chloral ebenso wie mit Wasser, auch mit Weingeist eine Verbindung, welche schön krystallisirt und Chloralalkoholat ist. Da das Aequivalentgewicht des Alkohols 5 mal grösser als das des Wassers ist, so liegt für den Fabrikanten des Chloralhydrats ein bedeutender Vortheil darin, Chloralalkoholat in den Handel zu bringen. Die Prüfung führt man in folgender Weise aus: 0,5 Grm. Chloralhydrat

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Supplementbd. 7, p. 377.

**) Pharm. Centralhalle 1870, p. 155.

***) Ebendaselbst, p. 155.

löst man in 10 CC. Wasser und versetzt die lauwarm gemachte Lösung zuerst mit der überjodirten Jodkaliumlösung bis zur Braunfärbung und darauf vorsichtig mit Kalihydrat bis die Färbung eben wieder verschwunden ist. Jeder Tropfen der Kalilösung bewirkt zwar eine Trübung auch in reinem Chloralhydrat, welche aber beim Umschütteln wieder verschwindet und die Lösung zuletzt total klar lässt. Das alkoholhaltige Chloral bleibt natürlich trübe, obgleich ein Theil des gebildeten Jodoforms von dem Chloral gelöst wird.

Prüfung des Chloralhydrats. Zur Prüfung des Chlorals auf Reinheit bedient sich Bouchut *) einer concentrirten Kalilösung. Vollständig reines Chloralhydrat färbt die Kalilösung gar nicht oder höchstens schwach gelblich und entwickelt gleichzeitig einen reinen Chloroform-Geruch. Färbt sich die Mischung jedoch bräunlich, macht sich neben dem Chloroform-Geruch der der Chloressigsäure bemerklich, oder entwickeln sich überhaupt scharf und unangenehm riechende Gase, was ziemlich oft vorkommen soll, so ist das Präparat unrein und verwerflich.

Fehler bei der Bereitung alkalischer Wismuthlösung. Zur Bereitung der von Almén **) vorgeschlagenen alkalischen Wismuthlösung als Reagens auf Zucker darf nicht Hydras kalicus purissimus, sondern aufgelöstes Kali hydricum in bacillis oder gewöhnliche Kalilauge angewendet werden, weil ein mit Hydras kalicus purussimus bereitete Lösung auch mit nicht zuckerhaltigem Harn schwarze Färbung gibt. Almén erklärt diess dadurch, dass das völlig reine Kali hydricum gewöhnlich auf die Weise bereitet wird, dass man weniger reines Kalihydrat in starkem Spiritus löst und letzteren durch Destillation entfernt, wobei eine theilweise Zersetzung des Alkohols stattfindet, wodurch in dem Präparat organische Substanzen zurückbleiben, die reducirend auf das Wismuthoxyd einwirken. Für Aufbewahrung der alkalischen Wismuthlösung empfiehlt Verf. ein nach Art einer Spritzflasche mit einem durch zwei Glasröhren durchbohrten Korke versehenes Glasgefäss, da Glasstöpsel leicht festsitzen, wenn man nicht stark verdünnte Kali- oder Natronlauge benutzt.

Neues Reagens auf Strychnin und Verhalten desselben gegen einige andere Pflanzenbasen. Fr. L. Sonnenschein ***) hat gefunden,

*) Polytechn. Notizbl. 1870, p. 94.
**) Neues Jahrb. der Pharm. Bd. 34, p. 103.
***) Archiv. der Pharm. Bd. 193, p. 252.

dass Ceroxydoxydul zu einer Mischung von Strychnin und Schwefelsäure gesetzt, eine prachtvoll blaue Färbung hervorruft, die allmählich, aber viel langsamer als beim Kaliumbichromat, in's Violette übergeht und dann schliesslich dauernd kirschroth wird.

Zur Darstellung des Ceroxydoxyduls suspendirt man frisch gefälltes Ceroxydulhydrat in Kalilauge und leitet unter häufigem Umrühren so lange Chlorgas durch das Gemenge bis das gallertartige Oxydulhydrat in das specifisch schwerere, pulverige, braungelbe Oxydoxydul umgewandelt worden ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das so dargestellte Ceroxydoxydul ein hellgelbes, dem Lycopodium ähnliches Pulver, welches leicht zerreiblich ist und mit Schwefelsäure eine gelbliche Flüssigkeit liefert. Die Färbung dieser Flüssigkeit ist so wenig intensiv, dass bei der Strychninreaction durch die Tingirung des Reagens keine Täuschung oder Unklarheit verursacht werden kann. Wie schon erwähnt, ist die blaue Färbung andauernder als die unter gleichen Umständen durch das Bichromat bewirkte. Sie geht erst nach einigen Minuten in Violett über, welche Farbe langsam fast kirschroth wird mit einer violetten Nüancirung. Dieser Farbenton ist bleibend und nach Stunden, ja Tagen, noch deutlich erkennbar.

Nach de Vrij und Burg soll durch Anwendung von Kaliumbichromat noch $^1/_{60000}$ Grán Strychnin nachweisbar sein. Nach Sonnenschein's Versuchen erzeugt Ceroxydoxydul noch bei Gegenwart von 0,000001 Grm. Strychnin eine deutliche, vorübergehend blaue und eine bleibende gelblichrothe (Chamois) Färbung. Durch die beschriebene gleichzeitige Einwirkung von Ceroxydoxydul und Schwefelsäure wird:

Brucin sofort orange und bleibt schliesslich hellgelb gefärbt;
Morphin olivenbraun und bleibt braun;
Narcotin braun, kirschroth; dann allmählich in weinroth bleibend übergehend;
Chinin blassgelb;
Cinchonin farblos;
Theïn desgleichen;
Veratrin röthlich braun;
Atropin nussfarben gelblich-braun;
Kodeïn anfangs olivengrün, schliesslich braun;
Solanin anfangs gelb, dann bräunlich;
Emetin braun;

Piperin färbt die Schwefelsäure blutroth und wird auf Zusatz von Ceroxydoxydul dunkelbraun, fast schwarz;
Colchicin zuerst schön grün, dann schmutzig braun;
Anilin zeigt anfangs keine auffallende Farbenveränderung, mit der Zeit tritt jedoch von den Rändern aus eine blaue Färbung ein;
Coniin hellgelb.

Ueber das gleichzeitige Vorkommen eines löslichen Bleisalzes und freier Schwefelsäure im Sherry-Wein. Storer*) fand bei der Untersuchung eines Sherry-Weines diesen nicht allein stark bleihaltig, sondern es gelang ihm auch neben ziemlich viel gebundener eine geringe Menge freier Schwefelsäure nachzuweisen. Zur Prüfung auf letztere wurden Papierstückchen mit dem fraglichen Wein in der Wärme behandelt; das Papier wurde durch die freie Schwefelsäure mürbe und zerreiblich. Es lag hier also die interessante Thatsache vor, dass in einer weingeistigen Lösung gleichzeitig, neben freier Schwefelsäure, ein lösliches Bleisalz vorhanden war. Durch weitere Versuche überzeugte sich nun Storer, dass schwach weingeistige Lösungen verschiedener Salze, wie essigsaures, weinsteinsaures, bernsteinsaures, citronensaures Ammon, Kalitricitrat etc., theils bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammon, theils bei Gegenwart freier Schwefelsäure, schwefelsaures Bleioxyd, oft in erheblicher Menge, in Lösung zu halten vermögen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine veränderte Form des Hofmann'schen Dampfdichte-Apparats. H. Wichelhaus**) bedient sich zu den Dampfdichtebestimmungen nach der Hofmann'schen Methode des in Fig. 26 abgebildeten Apparats. a ist ein Schliffstück, das an das Barometer-Rohr passt und in der Quecksilberwanne aufgeschoben wird, nachdem die Substanz eingeführt ist. Dasselbe bleibt mit Quecksilber gefüllt an dem langen Rohr hängen, macht also mit demselben zusammen ein Heberrohr aus und gestattet, dasselbe ganz in die Dampfhülle einzuführen und ohne Wanne weiter zu arbeiten. — Die Rücksicht auf verschieden erwärmte Quecksilbersäulen fällt dadurch fort. Das durch die Erwärmung verdrängte Quecksilber fliesst aus der

*) Proceedings of the Americ. Acad. of arts and sciences, vom Verf. mitgetheilt.

**) Berichte d. deut. chem. Gesellsch. 1870. p. 166.

Fig. 26.

engen Oeffnung des Schliffstücks ab und geht mit den Dämpfen durch das Rohr e in den Kühler und in die Vorlage. — Die Linie b bezeichnet den constanten Punkt auf der in CC. und MM. getheilten Röhre, der ein- und für allemal zur Ablesung der zurückbleibenden Quecksilbersäule benutzt wird. Das äussere Rohr d hat die Form eines Lampencylinders, damit das zu erzeugende Dampfvolumen nicht zu gross sei, und das Ganze ruht auf einem grossen Kork c, aus dem das Leitungsrohr e noch oberhalb der Tischfläche austritt. Der Druck des Dampfes in dem äusseren Rohr ist, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, gleich demjenigen der Atmosphäre und der Fehler des Meniscus bei enger Oeffnung des Schliffstückes verschwindend.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Neue Methode zur Bestimmung des Chinins in den Chinarinden. P. Carles *) bringt hierzu folgende Methode in Vorschlag: Eine Durchschnittsprobe der Rinde wird in ein feines Pulver verwandelt und dieses ohne Rückstand durchgesiebt. Man mischt darauf 20 Grm. des Rindenpulvers in einem Mörser innigst mit einer Kalkmilch von 8 Grm. gelöschtem Kalk und 35 Grm. Wasser. Die im Wasserbade ausgetrocknete Masse wird auf's neue in einem Mörser fein zerrieben, als Pulver in einen entsprechend herzurichtenden Verdrängungsapparat gebracht und hier durch wiederholtes Aufgiessen von Chloroform vollständig erschöpft. 150 Grm. Chloroform werden bei guter Ausführung genügen. Schliesslich verdrängt man das Chloroform durch Wasser, destillirt ersteres ab und bringt den Rückstand im Wasserbade zur Trockne. Zur Trennung der so er-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1870, Août, p. 81.

haltenen Alkaloïde behandelt man dieselben kalt nochmals, im Ganzen mit etwa 10—12 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), filtrirt die Lösung von dem harzigen Rückstande durch ein angefeuchtetes Filter ab, wäscht aus, erhitzt das Filtrat zum Kochen und fügt jetzt so lange Ammon hinzu, bis die Reaction der Mischung eben noch merklich sauer bleibt. Alles Chinin schlägt sich jetzt als schwefelsaures Salz nieder; nach einiger Zeit sammelt man dasselbe auf einem doppelten Filter, verdrängt die Mutterlauge durch einige Tropfen Wasser, presst aus, trocknet und wägt. Die übrigen das Chinin begleitenden Alkaloïde bleiben in der Mutterlauge und können durch Praecipitation gewonnen werden.

Neue Methode zur Bestimmung des Alkaloïdengehalts der Chinarinden. Da der Bau der Chinarinden das Ausziehen der Basen mit Salzsäure zu erschweren scheint, so erweicht Gunning*) die Rinden mit Kali, behandelt die alkalische Masse mit Gyps, trocknet und zieht dann mit Amylalkohol aus, in welchem sämmtliche Alkaloïde, nur sehr wenig Farbstoff und keine wägbare Mengen anorganischer Stoffe übergehen, während in der Masse keine Spur Alkaloïd zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Amylalkohols werden die Alkaloïde durch Wägung bestimmt. Ein grosser Vortheil dieser Methode besteht darin, dass Harze und Farbstoffe das Resultat nicht beeinflussen; die Harzsäuren verbinden sich mit dem Kalk und gehen auch nicht einmal spurenweise in den Alkohol über; Farbstoff nimmt der Amylalkohol aus alkalischen Lösungen nur sehr wenig auf.

Neue Methode zur Analyse von Zuckern und Syrupen. Bei der Analyse von Rohzuckern und Syrupen kommt es häufig vor, dass man neben dem Rohrzucker auch den Invertzucker, sowie die krystallisirte Glucose d. h. den Traubenzucker zu bestimmen hat. Die Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege, sei es mit dem Soleil'schen oder dem Biot'schen oder dem noch empfindlicheren Jellett'schen Polarisationsinstrumente, hat keine Schwierigkeit, sobald man die Drehung der fraglichen Lösungen vor und nach der Invertirung bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten ergeben sich Constante, die die Berechnungen ermöglichen. Untersucht man z. B. drei Lösungen der genannten Zuckerarten, welche 416 Grs. in 10 Cubikzoll enthalten, in einer 20 CM. langen Röhre des französischen Instrumentes, so beträgt die Drehung für:

---

*) Neues Jahrb. f. Pharm., Bd. 34, p. 29.

Rohrzucker	100^0
Invertzucker	36^0 bei 59^0 F. = (15^0 C.)
Traubenzucker . . .	76^0

Die Drehung beträgt also in diesen Lösungen für 1 Grain:

Rohrzucker	0,240
Invertzucker	0,086
Traubenzucker	0,182.

Ist mithin die gefundene Drehung vor der Invertirung D, nach der Invertirung D^1, bezeichnet x die Menge Rohr-, y die Menge Invert- und z die Menge Fruchtzucker, so erhält man unter Berücksichtigung, dass die Drehung des Invertzuckers negativ bezeichnet wird und der Coefficient für die Inversion des Rohrzuckers 0,36 (Jellett) bei 59^0 F. = 15^0 C. ist, folgende Gleichungen:

$$x \times 0{,}24 - y \times 0{,}086 + z \times 0{,}182 = D \quad (1)$$

$$-x \times 0{,}24 \times 0{,}36 - y \times 0{,}086 + z \times 0{,}182 = D^1 \quad (2),$$

woraus sich durch Subtraction ergibt:

$$x \times 0{,}24 + x \times 0{,}086 = D - D^1$$

$$x = \frac{D - D^1}{0{,}326} \quad (3)$$

Den Gehalt an Rohrzucker findet man so in kurzer Zeit, die Summe der übrigen aber bleibt unbekannt, da man diese nicht durch Subtraction des gefundenen Rohrzuckers von 416 Grs., des nie fehlenden und schwer zu bestimmenden Wassergehalts wegen, finden kann.

Auf chemischem Wege nach der Methode von Barreswil-Fehling gelangt man noch einen Schritt weiter, wenn man die Zuckermengen vor und nach der Invertirung auf diesem Wege bestimmt. Die letzte Bestimmung ergibt die gesammte Menge der drei Zucker, die erste den Invert- und Fruchtzucker, so dass eine Differenz beider dem vorhanden gewesenen Rohrzucker entspricht. Hier bekommen wir also nicht allein den Rohrzuckergehalt, sondern auch die Summe der beiden anderen, dagegen bleibt es unentschieden, wieviel Invert- und Fruchtzucker vorhanden waren.

James Apjohn*) ist nun bemüht gewesen, auf Veranlassung von Jellett, die optische und chemische Methode zu combiniren und so die Analyse von Syrupen etc. zu einer vollständigen zu machen. Apjohn gelangt dabei zu folgenden Resultaten:

*) The Chemical News 1870, Vol. 21, p. 86.

Die optische Methode liefert die Menge des Rohrzuckers, während nach der Invertirung die Titrirung die Summe aller drei, als Traubenzucker bestimmt, ergibt. Es resultiren so folgende Gleichungen:

$$x \times 0{,}24 - y \times 0{,}086 + z \times 0{,}182 = D \qquad (a)$$

$$x \times 1{,}16 + y \times 1{,}1 + z = w \qquad (b)$$

Die erste Gleichung wurde schon oben gefunden, dagegen liefert die zweite nach der Invertirung und Titrirung die Summe der drei Zuckerarten = w. Die Coefficienten in der ersten Gleichung sind die Drehungsconstanten der drei Zucker, in der zweiten dagegen ist 1,16 das Verhältniss zwischen dem halben Atomgewicht des Rohrzuckers und dem des Traubenzuckers und 1,1 dasjenige zwischen den Atomgewichten des Invert- und Traubenzuckers. Da nun die optische Methode den Gehalt an Rohrzucker x liefert, so ist mithin das erste Glied dieser Gleichung bekannt und y und z sind leicht zu finden.

Apjohn hat diese Methode verschiedentlich mit befriedigenden Resultaten angewandt und liefert als Beleg folgende Analyse einer Melasse:

Das Soleil'sche Instrument lieferte:

vor dem Invertiren . . . . $38{,}35^0$

nach dem Invertiren . . . . . . $-12{,}15^0$

Hiernach finden sich aus Gleichung (3) 154.95 Grs. Rohrzucker in 416 Grs. Syrup.

Zur chemischen Analyse wurden 34,3 Grs. des Syrups invertirt und darin durch Titrirung 24,75 Grs. als Traubenzucker gefunden, welche 297,26 Grs. in obigen 416 Grs. Syrup entsprachen.

Setzt man nun in Gleichung a und b für x seinen gefundenen Werth 154,9, für D 38,35 und für w 297,26, so resultirt:

$$154{,}9 \times 0{,}24 - y \times 0{,}086 + z \times 0{,}182 = 38{,}35 \qquad (a)$$

$$154{,}9 \times 1{,}16 + y \times 1{,}1 + z = 297{,}26 \qquad (b),$$

woraus sich berechnet:

$$y = 70{,}66$$

$$z = 39{,}89.$$

Hiernach ergibt sich die Zusammensetzung des Syrups:

	(1)	
Rohrzucker	154,95	37,17 Proc.
Invertzucker	70,63	16,95 «
Traubenzucker	39,87	9,57 «
Wasser und inactive Stoffe .	150,55	36,31 «
	416,00	100,00

Die optische Bestimmung, welche den Werth D^1 liefert, ist nicht ohne Schwierigkeiten, da der Syrup bei der Invertirung, auch wenn er mit Kohle entfärbt worden, immer eine mehr oder weniger dunkle Farbe annimmt. Zum Glück aber ist eine optische Bestimmung für die invertirte Lösung nicht nothwendig, da man den Gehalt an Rohrzucker auch auf anderem Wege finden kann. Denn titrirt man vor und nach der Invertirung mit Kupferlösung, so ergibt ja die Differenz beider Bestimmungen die vorhandene Menge des Rohrzuckers an. Die betreffenden Gleichungen sind:

vor dem Invertiren $y \times 1,1 + z = w^1$ (m),

worin w^1 die Traubenzuckermenge ist, welche z und y zusammen entspricht;

nach der Invertirung $x \times 1,16 + y \times 1,1 + z = w$ (n),

worin w die Traubenzuckermenge ist, welche x, y und z zusammen entspricht.

Aus beiden folgt:

$$x = \frac{w - w^1}{1,16}$$

In 100 Grs. obiger Melasse fand der Verf. auf diese Weise

$w^1 = 30,64$ $w = 72,87$,

woraus sich ergibt

$$x = \frac{72,87 - 30,64}{1,16} = 36,44,$$

ein Resultat, welches mit dem nach der optischen Methode gefundenen $= 37,17$ nahezu übereinstimmt.

Aus der Gleichung m ergibt sich ferner, dass der Invertzucker mit 1,1 multiplicirt und zur Traubenzuckermenge z addirt 30,64 Grs. beträgt.

Aus den optischen und chemischen Bestimmungen ergab sich aber $y = 16,95$ und $z = 9,57$, so dass also $y \times 1,1 + z = 28,21$ ist.

Diese ziemlich erhebliche Differenz von 2,43 Proc. zu Gunsten der chemischen Methode hat offenbar darin ihren Grund, dass die Melasse Stoffe enthält, welche, wenn auch kein Zucker sind, dennoch polarisirend wirken und auch wohl die Kupferlösung reduciren.

Bestimmung dreier Arten Zucker in einer Lösung. Auch A. Dupré*) hat sich seit Jahren mit der Bestimmung von 2—3 Zuckerarten in einer Lösung und zwar ebenfalls durch Combinirung der chemischen und optischen

*) The Chem. News 1870, Vol. 21, p. 97.

Methode, beschäftigt. Sein Verfahren weicht von dem vorstehenden des Prof. Apjohn wesentlich ab und scheint die Aufgabe in directerer Weise zu lösen. Dupré bestimmt die Mengen von Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker in einer Lösung, da der Invertzucker eine Mischung der beiden letzteren nach äquivalenten Verhältnissen ist und daher leicht aus den bekannten Mengen jener berechnet werden kann. Die Methode beruht auf folgenden Thatsachen: Rohrzucker reducirt die Fehling'sche Lösung nicht und wird auch nicht beim Erhitzen mit verdünnten Aetzlaugen zerstört, während Frucht- und Traubenzucker die Kupferlösung reduciren und beim Erhitzen mit kaustischen Laugen vollständig zersetzt werden. Man kann demnach den Rohrzucker durch Polarisation bestimmen, nachdem Trauben- und Fruchtzucker zerstört worden sind, während die Gesammt-Mengen der letzgenannten auf chemischem Wege, unabhängig von der Abwesenheit oder Gegenwart des Rohrzuckers, gefunden werden. Bestimmt man schliesslich die Drehung, welche alle drei Zucker zusammen bewirken, so sind alle nothwendigen Angaben zur Berechnung eines jeden derselben vorhanden. Nach diesem Verfahren wird also der Rohrzucker direct bestimmt und es bleibt nur noch die Aufgabe, eine Mischung von Frucht- und Traubenzucker zu untersuchen. Bei Abwesenheit von Rohrzucker kann die jenem Gemisch zukommende Drehung direct gefunden werden, ist aber Rohrzucker zugegen, so findet man sie indirect und zwar durch Subtraction der Rohrzuckerdrehung von der Gesammtdrehung aller drei Zucker.

Das Polarisationsinstrument von Jellett, welches Dupré benutzt, hat eine 10 Zoll lange Röhre, in welcher eine Lösung von

1 Proc. Rohrzucker zur Compensation 0,2418 Zoll Links-Terpentinöl,
1 Proc. Fruchtzucker ebenso 1,502 Zoll einer 10 procentigen Rohrzuckerlösung,
1 Proc. Traubenzucker *) ebenso 0,836 Zoll einer 10 procentigen Rohrzuckerlösung

erfordert.

Bezeichnet nun x die zu suchende Menge Fruchtzucker, y die des Traubenzuckers und p die Summe beider, ausgedrückt in Procenten, wie sie die chemische Probe liefert, sei ferner a die Anzahl Zolle einer 10 procentigen Rohrzuckerlösung, welche nach der Beobachtung zur Com-

*) Dupré hat stets Traubenzucker genommen, welcher bei 100° C. getrocknet war, wo er dieselbe Zusammensetzung ($C_6 H_{12} O_6$) wie Fruchtzucker hat.

pensation der Mischung p des Frucht- und Traubenzuckers erforderlich oder derselben äquivalent ist, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$x + y = p.$$

$$x \times 1{,}502 - y \times 0{,}836 = \pm a$$

$$\text{und } x = \frac{p \times 0{,}836 \pm a}{2{,}338}$$

$$y = p - x.$$

a bekommt das Zeichen +, wenn die Mischung beider Zucker nach links dreht und durch eine Rohrzucker-Lösung compensirt werden muss, dagegen das Zeichen —, wenn die Mischung nach rechts dreht; a stellt dann die Anzahl Zolle einer 10procentigen Rohrzucker-Lösung dar, deren Drehung gleich derjenigen des Gemisches ist, wie das durch Links-Terpentinöl gefunden wird. Selbstverständlich ist in beiden Fällen die Reduction auf das 10zöllige Beobachtungsrohr zu machen.

Dupré hat diese Methode bis jetzt nur zur Bestimmung der drei Zuckerarten im Weine angewandt, zweifelt jedoch nicht, dass sie auch für Rohrzucker und Syrup anwendbar ist.

Gehaltsprüfung des Glycerins durch das specifische Gewicht. A. Metz*) hat das specif. Gewicht verschiedener Mischungen von reinem Glycerin und Wasser bestimmt, was früher auch schon von Fabian und H. Schweikert geschehen ist. Metz erhielt bei 14⁰ R. folgende Resultate:

Specifisches Gewicht.		Procente Glycerin.	In 1 Litre befindet sich wasserfreies Glycerin.	
Fabian.	Metz.			
—	1,261	100	1,2612	Kilogrm.
1,232	1,232	90	1,1088	«
1,220	1,206	80	0,9648	«
1,179	1,179	70	0,8255	«
1,159	1,153	60	0,6918	«
1,127	1,125	50	0,5625	«
1,105	1,099	40	0,4396	«
1,075	1,073	30	0,3219	«
1,051	1,048	20	0,2096	«
1,024	1,024	10	0,1024.	«

*) Chem. Centralbl. 1870, p. 447.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Zur Bestimmung des krystallisirten Zuckers. J. Bell *) hat die zuerst von Dumas vorgeschlagene, später von Payen modificirte Methode zur Bestimmung krystallisirten Zuckers einer ausführlichen Besprechung und Prüfung unterzogen. Diese Methode gründet sich darauf, dass mit weissem, raffinirtem Zucker gesättigter Alkohol beim Schütteln mit einer Zuckerprobe Invertzucker und unkrystallisirbaren Zucker, nicht aber natürlich noch weitere Mengen krystallisirbaren Zuckers aufzulösen vermag. Der Verf. findet diess Verfahren auf die besseren Zuckersorten anwendbar, nicht aber auf die geringeren, welche reicher sind an den löslichen Bestandtheilen, weil sich letztere Sorten ihrer Klebrigkeit wegen durch blosses Schütteln nicht mit dem Lösungsmittel auf hinreichend innige Weise vermischen lassen und schreibt daher vor, dieselben mit der Flüssigkeit in einer Reibschale zu zerreiben. Payen will den Wassergehalt der Proben durch Behandeln derselben mit absolutem Alkohol entfernen, ehe er die Zuckerlösung einwirken lässt; allein, wenn der Wassergehalt bedeutend ist, so verhindert ebenfalls die Klebrigkeit die Einwirkung des absoluten Alkohols und andererseits könnte dabei eine Verdünnung des Alkohols eintreten, welche hinreichend sein würde, um ihm die Fähigkeit zu ertheilen, auch krystallisirten Zucker aufzulösen.

Dumas sowohl wie Payen empfehlen 85 grädigen Alkohol (zur Entfernung der Kalksalze etc. mit 5 Proc. Essigsäure versetzt) und in der That hat die Stärke des Alkohols einen sehr wesentlichen Einfluss auf das Resultat des Verfahrens. Je stärker der Alkohol ist, desto weniger Zucker hat man nöthig, um das Lösungsmittel herzustellen, und

*) Chem. News. Bd. 20, p. 159.

in desto geringerem Grade wird dessen Unfähigkeit auf krystallisirten Zucker zu wirken durch eine geringe Aufnahme von Wasser alterirt, allein desto mehr ist auch zum Ausziehen des Invertzuckers und des unkrystallisirbaren Zuckers erforderlich. Dabei wächst die auflösende Kraft eines verdünnten Alkohols in höherem Grade als sein Wassergehalt. 100 Gran von drei verschiedenen Weingeistsorten, welche 89,3, 84 und 79,6 Gewichtsprocente Alkohol enthielten, lösten beziehungsweise 0,52; 1,34 und 2,94 Gran krystallisirten Zucker bei 60° F. Auch Invertzucker wird von Weingeist in desto höherem Grade gelöst, je mehr derselbe verdünnt ist, nur nicht in gleicher Weise wie krystallisirter Zucker; der Zuwachs an auflösender Kraft scheint vielmehr mit dem zunehmenden Wassergehalt abzunehmen.

Am geeignetsten scheint dem Verf. 80- bis 85 procentiger Alkohol (zwischen 50 und 56 over proof) zu sein, doch lassen sich bestimmte, allgemeine, für alle vorkommenden Proben, vom feineren Zucker an bis zu den Melassen, passende Vorschriften nicht geben. Als ein und dasselbe Gemenge von reinem Zucker und Syrup mit 73, 85 und mit 89,5 procentigem Alkohol behandelt wurde, ergaben sich beziehungsweise 49,20, 54,49 und 64,70 Proc. krystallisirten Zuckers, von welchen Resultaten das mittlere nur um einige Zehntelprocent von dem wahren Gehalt abwich. Mit 85 procentigem Alkohol wurden in einem Gemenge von 60 Theilen reinem weissem Zucker und 40 Theilen Syrup 59,12, mit 80 procentigem 57,72 Proc. krystallisirten Zuckers gefunden, wobei die in dem Syrup enthaltenen, 3,35 Proc. desselben betragenden, in dem Lösungsmittel unlöslichen Salze und Unreinigkeiten in Rechnung gebracht wurden.

Von dem 85 procentigen Alkohol prüfte der Verf. das Verhalten gegen verschiedene Mischungen von Invertzucker und von einem Rohrzucker mit 84,69 Proc. krystallisirtem Zucker und erhielt Resultate, welche in der nachstehenden Uebersicht (Mittel aus je drei Versuchen) enthalten sind:

Theile Rohrzucker.	Theile Syrup.	Krystallisirter Zucker Proc. Berechnet.	Krystallisirter Zucker Proc. Gefunden.	Differenz
90	10	76,22	75,80	— 0,42
80	20	67,75	67,84	+ 0,09
70	30	59,21	59,71	+ 0,50
60	40	50,81	51,44	+ 0,63
50	50	42,34	43,65	+ 1,31
40	60	33,87	36,01	+ 2,14
30	70	25,40	28,01	+ 2,61

Wie man sieht, liess das Lösungsmittel bei Anwesenheit grösserer Mengen Syrups, anstatt, wie man hätte erwarten können, durch Wasseranziehung an auflösender Kraft zu gewinnen, grössere Rückstände als der Rechnung entsprach, was der Verf. aus der bedeutenderen Zähigkeit der Massen erklärt, welche dem vollständigen Eindringen des Lösungsmittels und somit der gänzlichen Entfernung des Invertzuckers etc. Hindernisse bereitet.

Der Verf. ist hiernach der Ansicht, dass bei Zuckersorten unter 50 Proc. Syrup der 85 procentige Alkohol gute Resultate zu erhalten gestatte, während für syrupreichere Mischungen verdünnterer Alkohol Anwendung finden müsse. Er zweifelt dabei nicht daran, dass bei der Analyse von solchen syrupreicheren Mischungen (bis zu 90 Proc. Syrup) für die Praxis noch hinreichend genaue Beobachtungen ausgeführt werden können, wenn man nur in dem Maasse, als mehr Syrup vorhanden ist, schwächeren Weingeist benutzt.

Bei der Ausführung seiner Versuche schüttelte der Verf. den betreffenden Weingeist mit einem Ueberschuss von fein pulverisirtem, gereinigtem, weissem Zucker, während zweier oder dreier Tage öfter um, verrieb 200 Gran der klar abgezogenen Flüssigkeit mit 100 Gran der zu prüfenden Mischung in einer Reibschale und wusch mittels Decantation neun Mal mit derselben Flüssigkeitsmenge aus, wobei der Rückstand allmählich auf das Filter gebracht wurde. Daneben wurde ein gleichviel wiegendes leeres Filter mit derselben Lösung gewaschen und hierauf beide Filter nach dem Trocknen im Wasserbade gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergab nach Abzug der im Syrup enthaltenen Salze und Unreinigkeiten den Procentgehalt an krystallisirbarem Zucker.

Ueber die Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Luft. Da der Ammoniakgehalt in der Luft sehr verschieden angegeben wird — 13,50 bis 0,01 Th. kohlensauren Ammoniumoxyds in 100000 Th. Luft — so hat H. T. Brown*) auf's Neue eine Bestimmung desselben zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten unternommen und dabei das im Nachstehenden beschriebene, gut übereinstimmende und, wie er glaubt, sehr genaue Resultate liefernde Verfahren benutzt.

Der angewandte Apparat bestand aus zwei Glasröhren, ungefähr ein Meter lang und 12 MM. weit, 100 CC. vollkommen reines Wasser, gemischt mit 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1,18 spec. Gew.), ent-

*) Chem. News Bd. 21, p. 138.

haltend, durch welche ein grösseres Luftvolumen mit Hülfe eines Aspirators nach einander durchgesaugt wurde. Die Röhren hatten dabei eine Stellung, dass sie mit dem Horizont einen Winkel von 5 bis 6⁰ bildeten. Die verschiedenen Theile des Apparates waren sehr sorgfältig mit ammonfreiem Wasser gereinigt und die angewandten Kautschuk- oder Korkstopfen kurze Zeit mit einer verdünnten Natronlauge gekocht worden. — Der Luftstrom war so regulirt, dass in der Stunde etwa ein Liter den Apparat durchstrich. Wenn 10 bis 20 Liter durchgegangen waren, wurde die Flüssigkeit in einen Glascylinder entleert, mit reiner, überschüssiger Kalilauge und 3 CC. Nessler'schem Reagens versetzt und in ihrer Färbung mit einer in gleicher Weise behandelten Normallösung von Chlorammonium in angesäuertem Wasser verglichen.

Vier bis fünf Liter Luft sind im Allgemeinen genügend, um überhaupt eine Reaction hervorzurufen; für die quantitative Bestimmung thut man jedoch gut, nicht weniger als 10 Liter anzuwenden. Wenn mit Sorgfalt experimentirt worden ist, findet man wenigstens $^4/_5$ der ganzen Ammoniakmenge in der ersten Absorptionsröhre.

In der Luft der Stadt Burton-on-Trent, 2 Meter hoch vom Boden, fand der Verf. den Ammoniakgehalt ziemlich schwankend (0,4059 bis 0,8732 Gewichtstheile kohlensaures Ammon in 100000 Th. Luft in den Monaten September bis November 1869), in der Luft des angrenzenden ländlichen Districts zeigte sich derselbe dagegen constanter (0,5102 bis 0,6085 Gewichtsth. in 100000 Gewichtsth. Luft in den Monaten December 1869 und Februar 1870, aufgesammelt in derselben Höhe). Die Windesrichtung schien auf den Ammoniakgehalt der Luft keinen Einfluss zu haben; unmittelbar nach starkem Regen zeigte sich derselbe geringer als das Mittel, allein nach zwei oder drei Stunden war diese Differenz wieder ausgeglichen.

Versuche, die Methode noch dadurch zu vervollkommnen, dass reines Wasser als Absorptionsmittel angewandt und die Lösung nachher destillirt wurde, scheiterten an den in der Luft suspendirten stickstoffhaltigen organischen Substanzen und eine Filtration der Luft durch Baumwolle vor ihrem Eintritt in das Absorptionsmittel ist unthunlich, weil die Baumwolle auch das Ammon, selbst wenn die Luft damit im hohen Grade auf künstliche Weise beladen ist, zurückhält. Letztere Absorption hängt dabei nicht mit einem Feuchtigkeitsgehalt zusammen, weil absolut trockene Baumwolle über Quecksilber die 115 fache Menge trocknen Ammoniaks bei 10,5⁰ und 755,7 Mm. Barometerstand absorbiren kann. An der

Luft entweicht das aufgenommene Gas bei 100° nur langsam. In gleicher Weise verhielten sich im höheren oder geringeren Grade alle poröse Substanzen, durch welche der Verf. die Luft zu filtriren versuchte, selbst frisch ausgeglühter Bimsstein zeigte sich nicht ganz indifferent gegen das Gas.

Soll eine Luft untersucht werden, welche sehr reich an Ammoniak ist, wie z. B. die Luft aus Ställen, so empfiehlt der Verf. eine trockene Flasche von 3 bis 4 Liter Inhalt sorgfältig mit Hülfe eines Blasebalges damit zu füllen, 100 CC. angesäuertes Wasser einzutragen, gut zu verschliessen, innerhalb dreier bis vier Stunden von Zeit zu Zeit zu schütteln und dann mit Nessler'schem Reagens zu prüfen.

Zur Bestimmung des Schwefels in Eisensorten. H. B. Hamilton*) löst das Eisen nach dem gewöhnlichen Verfahren in verdünnter Salzsäure, fängt aber den entwickelten Schwefelwasserstoff, anstatt in einer alkalischen Bleioxydlösung, um die Schmelzung des Schwefelbleies mit Salpeter und Soda zu umgehen, in einer reinen Kalilauge auf, in welcher er den Schwefel durch Einleiten von Chlor in Schwefelsäure verwandelt. Letztere bestimmt der Verf. dann in der angesäuerten, durch Kochen von der unterchlorigen Säure befreiten Lösung mit Chlorbaryum. In einem hinter dem ersten angebrachten, alkalische Bleilösung enthaltenden Absorptionsgefässe trat bei den Versuchen des Verf's. niemals die geringste Schwärzung ein. Den Inhalt der Entwickelungsflasche filtrirt er durch Asbest, bringt den Rückstand wieder in die Kochflasche zurück, oxydirt mit Königswasser und bestimmt die dabei etwa noch gebildete Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise.

Zur quantitativen Bestimmung von Schwefel in Roheisen und Stahl benutzt Eggertz**) den Grad der Färbung, welche geringe Mengen Schwefelwasserstoff auf Silber oder auf gewissen Legirungen desselben erzeugen. Er bringt ein Gemische von 1 Grm. Wasser und 0,5 Grm. concentrirter Schwefelsäure in eine Flasche, welche 25 CM. Durchmesser und 15 CM. Höhe besitzt, fügt 0,1 Grm. des in feinstes Pulver verwandelten Metalls hinzu und hängt mittels eines feinen Platindrahtes, der zwischen Stopfen und Hals festgeklemmt wird, eine reine Silberplatte so in die Flasche, dass sie die Flüssigkeit nicht berührt. In einem mässig warmen

*) Chem. News Bd. 21, p. 147.

**) Revue hebdomad. de chim. 9. Decbr. 1869 durch Chem. News Bd. 21. p. 10.

Zimmer ist die Auflösung des Metalls in einer Viertelstunde vollendet, worauf das Silber aus der Flasche genommen und mit einer empirisch construirten Farbenscala verglichen wird, deren einzelne Nummern bekannten Procenten an Schwefel im Eisen etc. entsprechen. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass auf grosse Genauigkeit eine derartige Methode keinen Anspruch machen kann.

Zur Braunsteinprobe hat J. Pattinson *) Beiträge geliefert. Zunächst bespricht der Verf. die zuerst von F. T. Teschemacher und J. Denham Smith **) ausgesprochene Ansicht über den Grund der Differenzen, welche sich bei dieser Probe mitunter zeigen, wenn dieselbe einerseits nach der Methode von Fresenius und Will und andererseits nach der «Eisenmethode» ausgeführt wird. Die genannten Chemiker waren durch ihre Versuche zu der Ansicht gekommen, dass ein Gehalt an Magneteisen jene Differenzen veranlasse, weil das Eisenoxydul bei der Methode von Fresenius und Will ohne allen Einfluss sei, bei der Eisenmethode dagegen einen gewissen Betrag Mangansuperoxyd für sich in Anspruch nehme. Der Verf. schliesst sich dieser Ansicht nur für gewisse Fälle an, in vielen anderen Fällen glaubt er, dass sich die Sache ganz anders verhalte. Er gibt nämlich an, dass in den meisten Fällen das Mangansuperoxyd auch bei der Methode von Fresenius und Will an das Oxydul des Magneteisensteins Sauerstoff abtrete und erklärt die Differenz zwischen den Resultaten beider Methoden dadurch, dass die Magneteisen enthaltenden, harten Braunsteinsorten in dem Apparat von Fresenius und Will schwer zersetzt werden und viel Schwefelsäure und längeres Erhitzen erfordern, weshalb er es für wahrscheinlich erachtet, dass nicht aller Wasserdampf von der Schwefelsäure zurückgehalten werde, was eine Erhöhung des Resultates zur Folge haben müsse.

Als Belege für die erstere Angabe führt der Verf. folgende Versuche an.

30 Gran eines weichen, leicht zersetzbaren, von Magneteisen freien Braunsteins, welcher, nach Fresenius und Will geprüft, 63,36 Proc. Superoxyd enthielt, seien mit 70 Gran neutralem oxalsaurem Kali und 20 Gran Eisenvitriol (3,90 Gran Eisen als Oxydul enthaltend) und etwas Wasser in der gewöhnlichen Weise nach der Methode von Fresenius und Will analysirt worden. Dabei hätten sich 53,13 Proc. Mangan-

*) Chem. News Bd. 21, p. 267.

**) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 509.

superoxyd ergeben. Es seien also 10,23 Proc. des letzteren durch das Eisenoxydul in Anspruch genommen worden; jene 3,90 Grm. Eisen hätten zur vollständigen Ueberführung in Oxyd der Theorie nach 10,21 Proc. Mangansuperoxyd verlangt.

Es gestalte sich nun die Sache zwar etwas anders, wenn das Eisenoxydul im Zustande geringerer Löslichkeit vorhanden sei, wie z. B. im Magneteisen. In diesem Falle werde dasselbe nur in dem Maasse höher oxydirt, in welchem es sich auflöse und es sei selbst möglich, dass es magneteisenhaltige Braunsteinsorten gebe, deren Superoxyd so leicht zersetzt werde, dass es sich eher auflöse, ehe die Eisenverbindung überhaupt angegriffen werde, in welchem Falle die Probe natürlich den Betrag des Superoxyds mit absoluter Genauigkeit anzeigen würde. So hätte es sich z. B. bei einem Versuche herausgestellt, bei welchem 25 Gran eines leicht zersetzbaren, nach der Oxalsäuremethode und nach der Eisenmethode geprüften und nach beiden 63,60 Proc. Superoxyd enthaltenden Braunsteins mit 60 Gran neutralen oxalsauren Kalis und mit 5 Gran sehr fein gepulverten, 18,6 Proc. Eisen als Oxydul enthaltenden Magneteisens im Apparate von Fresenius und Will geprüft worden seien. Es hätten sich dabei 63,50 Proc. Mangansuperoxyd ergeben, so dass das Magneteisen, wenn überhaupt, nur sehr wenig angegriffen worden sei. Als der Rückstand unter weiterem Zusatz von Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung des Magneteisens erhitzt und die Lösung mit zweifach chromsaurem Kali geprüft worden sei, hätten sich in der That 1,08 Gran Eisen als Oxydul vorgefunden anstatt 0,93 Gran, welche die 5 Gran des angewandten Magneteisens wirklich enthalten hätten, eine Differenz, die daher rühre, dass die Oxalsäure nicht ganz ohne Einfluss auf das zweifach chromsaure Kali sei.

Der Verf. zweifelt, wie bereits bemerkt, nicht an der Möglichkeit der Existenz solcher Braunsteinsorten, bemerkt aber, dass ihm noch niemals eine derartige vorgekommen sei. Sämmtliche magneteisensteinhaltige Sorten, welche er unter Händen gehabt habe, hätten das Magneteisen — mitunter in beträchtlicher Menge — in einem Zustande so feiner Vertheilung durch die ganze Masse des Minerals und daneben ein so schwierig zersetzbares Mangansuperoxyd enthalten, dass alles Magneteisen, wenn nicht rascher, doch eben so rasch in Lösung gegangen sei als das Mangansuperoxyd. In allen diesen Fällen hätte sich denn auch mit Ferridcyankalium kein Eisenoxydulsalz in der Lösung nachweisen lassen.

Während der Verf. demnach bei weichen und sich leicht zersetzenden Braunsteinsorten die Resultate der Methode von Fresenius und Will allerdings für völlig correct hält, zieht er bezüglich der schwieriger zersetzbaren Sorten, welche nicht selten im Handel vorkommen, zur Bestimmung des nutzbaren Gehaltes an Superoxyd, die Eisenmethode vor, jedoch in einer modificirten Form, indem er statt der Salzsäure Schwefelsäure anwendet, um die Fehlerquelle zu vermeiden, welche nach E. Sherer und G. Rumpf*) dem gewöhnlichen Verfahren insofern anhängt, als leicht Braunsteinpartikelchen an die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben werden und daselbst die Entwickelung von Chlor verursachen, welches nicht auf die Eisenchlorürlösung wirkt, sondern mit dem Kohlensäurestrom entweicht.

Der Verf. bringt 30 Gran reinen Eisendrahts in eine 20 Unzen fassende Flasche, welche mittels eines durchbohrten Stopfens mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen, in ein Gefäss mit etwas Wasser eintauchenden Rohre versehen ist, fügt 3 Unzen verdünnte Schwefelsäure (3 Th. Wasser und 1 Th. conc. Säure) hinzu, erhitzt bis zur Auflösung des Eisens, trägt 30 Gran des fein gepulverten und getrockneten Braunsteins ein, setzt den Stopfen wieder auf, kocht gelinde bis aller Braunstein gelöst ist, lässt das vorgeschlagene und noch eine hinreichende Menge Waschwasser zurücksteigen, verdünnt bis auf 8 oder 10 Unzen und bestimmt den Betrag des noch vorhandenen Eisenoxyduls mit zweifach chromsaurem Kali.

Zur Prüfung der Zuverlässigkeit dieses Verfahrens verglich der Verf. mehrere nach demselben ausgeführte Analysen von weichen und leicht zersetzbaren, kein Magneteisen enthaltenden Braunsteinsorten mit den Resultaten die nach dem Verfahren von Fresenius und Will erhalten waren. Er fand:

Fresenius und Will.	Eisenmethode.
63,36	63,43
82,34	82,34
74,00	73,98
63,32	63,25.

Ausserdem führt der Verf. an, dass die nach seiner Methode ausgeführten Proben stets untereinander übereinstimmende Resultate geliefert hätten. Unter 85 in duplo ausgeführten Bestimmungen hätten 22 voll-

*) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 46.

kommene Uebereinstimmung, 54 Abweichungen von einander geringer als 0,1 Proc., 8 Unterschiede geringer als 0,2 Proc. und eine einen Unterschied von 0,2 Proc. gezeigt.

Die Anwendung der Schwefelsäure anstatt der Salzsäure soll nach dem Verf. auch die Anwendung einer Kohlensäureatmosphäre überflüssig machen, weil die schwefelsaure Lösung sich an der Luft in ziemlich langer Zeit nicht höher oxydire, sicher nicht in der Zeit, welche für die Ausführung der Probe erforderlich ist. Als der Verf. nach dem beschriebenen Verfahren einen Braunstein analysirte, vor dem Zusatz des Minerals jedoch die Eisenlösung bei zwei Versuchen in einer Kohlensäureatmosphäre erkalten liess und überhaupt auch im weiteren Verlauf des Versuches die Luft vollständig fern hielt, fand er 63,98 Proc. Superoxyd, und als er den Versuch mehrfach wiederholte, dabei aber die Eisenlösung vor dem Zusatz des Braunsteins während verschiedener Zeiträume offen in der freien Luft stehen liess, erhielt er in zwei Fällen, wo die Lösung eine, beziehungsweise zwei Stunden an der Luft gestanden hatte, wieder genau das nämliche Resultat, nämlich 63,98 Proc. Superoxyd, und als er die Luft 19 Stunden lang hatte wirken lassen, fand er 63,96 Proc. Superoxyd. Bei einer zweiten Versuchsreihe ergab ein Braunstein im Kohlensäurestrom 64,45, mit einer Eisensalzlösung, welche 6 Stunden an der Luft gestanden hatte, 64,50 und mit einer solchen, welche 48 Stunden lang der Luft ausgesetzt gewesen war, 64,69 Proc. Superoxyd. Gleiche Resultate führt der Verf. noch an, habe er wiederholt bei anderen Versuchen erhalten.

In salzsaurer Lösung nimmt das Eisenoxydul weit rascher Sauerstoff auf als in schwefelsaurer. 7 Gran Eisen wurden mit Hülfe von Salzsäure und dieselbe Menge mit Schwefelsäure in Lösung gebracht. Nach 18-stündigem Stehen in einer Flasche mit einem Stopfen, durch den eine offene Röhre ging, enthielt die erstere Lösung noch 6,2, die andere noch 6,995 Gran Eisen als Oxydul.

Die am meisten zu empfehlende Eisendrahtsorte ist nach dem Verf. der von den Drahtarbeitern unter dem Namen «ausgeglühter Eisendraht» gebrauchte, weil derselbe leicht in jeder beliebigen Menge und von gleichmässiger Beschaffenheit zu haben ist und weil zu seiner Herstellung nur die reinsten Eisensorten verwendet werden. Der Verf. hat solchen Draht mehrfach, maassanalytisch und durch Erhitzen im Chlorstrome, analysirt und gefunden, dass derselbe nur 0,1 Proc. fremde Bestandtheile enthält. Dabei zeigte sich Draht von $^1/_{22}$ Zoll Durchmesser ebenso rein, wie solcher

von $^1/_{85}$ Zoll Durchmesser, welchem letzteren der Verf. übrigens den Vorzug gibt, weil er wahrscheinlich doch reiner sei und auch, weil er leichter zu schneiden ist und sich leichter auflöst. Der in Rede stehende Draht ist namentlich dem Claviersaitendraht vorzuziehen, der aus Stahl bereitet wird und von welchem dem Verf. Sorten vorgekommen sind, welche nur 98,5 Proc. Eisen enthielten. Claviersaitendraht verbreitet beim Auflösen in Säure auch stets einen starken Geruch nach Kohlenwasserstoffen, der ausgeglühte Eisendraht nur einen sehr schwachen. Letzterer ist durch Reiben mit Schmirgelpapier und einem Tuch leicht von anhängendem Oxyd und von Unreinigkeiten zu befreien.

Die Zeit, welche erforderlich ist, um den Braunstein nach des Verf's. Verfahren in Lösung zu bringen, hängt sehr von der Härte desselben ab, von weichen Sorten lösen sich 30 Gran in einer bis zwei Minuten, sehr harte Sorten bedürfen dagegen fünfzehn Minuten oder mehr. Die Zersetzung kann durch Vermehrung des oben angegebenen Schwefelsäurequantums beschleunigt werden, doch darf dieselbe erst nach der Auflösung des Eisens bewirkt werden, weil letzteres sich nicht leicht in stärkerer Säure auflöst.

Die Lösung von zweifach chromsaurem Kali wendet der Verf. in solcher Stärke an, dass 1000 gemessene Gran 10 Gran Eisen höher zu oxydiren vermögen.

Wenn zu muthmaassen ist, dass ein zu prüfender Braunstein mehr als 78 Proc. Superoxyd enthält, so muss man weniger als 30 Gran davon oder mehr als 30 Gran Eisen anwenden, weil dieses Verhältniss nur einem Gehalte von ungefähr 78 Proc. entspricht.

E. Sherer*) bemerkt zu den vorstehenden Ausführungen Pattinson's, dass bei den Versuchen, welche er gemeinschaftlich mit G. Rumpf nach der Methode von Fresenius und Will angestellt habe,**) um dieselbe mit verschiedenen anderen Methoden zu vergleichen, eine äussere Erhitzung niemals stattgefunden, die Flüssigkeit deshalb auch den Siedepunct niemals erreicht habe und somit die Annahme, dass die im Vergleich mit den übrigen Methoden höheren Resultate, welche erhalten worden seien, der unvollkommenen Absorption von Wasserdampf zugeschrieben werden müssten, nicht zutreffe. Er habe seitdem drei verschiedene Braunsteinproben gleichzeitig nach der Methode von Bunsen und

*) Chem. News Bd. 21, p. 284.

**) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 46.

nach der von Fresenius und Will geprüft und nach letzterer in allen Fällen um 1 bis $1^1/_2$ Procente höhere Resultate erhalten. Während der Apparat erhitzt und Luft hindurch gesaugt worden sei, habe er an demselben ein gewogenes Chlorcalciumrohr angebracht, welches, obwohl wiederholt bis zum Siedepunct erhitzt worden sei, keine Gewichtszunahme gezeigt habe, ebenso wenig wie der Apparat selbst eine Gewichtsabnahme bei dem wiederholten Erhitzen, so dass die bei dem Verfahren nach Fresenius und Will erhaltenen höheren Resultate entwichenen Wasserdämpfen nicht hätten zugeschrieben werden können. Uebrigens habe er auch nach dem Verfahren, wie es von Pattinson beschrieben ist, sehr nahe unter einander übereinstimmende Resultate erhalten.

Ueber ein Verfahren Bleiglanz und andere Bleiverbindungen auf nassem Wege in kurzer Zeit auf Blei zu probiren. Nach F. H. Storer*) wird Bleiglanz in Berührung mit Zink durch Säuren leicht, unter Abscheidung von metallischem Blei und Entwickelung von Schwefelwasserstoff, zersetzt. Selbst Oxalsäure, Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure eignen sich in der Wärme zur Hervorrufung dieser Zersetzung, welche aber vorzugsweise rasch und vollständig bei Anwendung von Salzsäure stattfindet. Auch verdünnte Salpetersäure zersetzt den Bleiglanz, selbst in der Kälte bei Gegenwart von Zink, jedoch so, dass sich salpetersaures Bleioxyd auflöst und Schwefel abscheidet.

Die Reaction mit Zink und Salzsäure eignet sich recht gut für Bleiproben, namentlich falls der Bleiglanz kein anderes schweres Metall enthält. Der Verf. wägt für diesen Zweck 2 bis 3 Grm. — oder mehr — des fein gepulverten Minerals ab, bringt dieselben in ein hohes Becherglas zusammen mit einem etwa einen Zoll im Durchmesser haltenden, $^1/_4$ Zoll dicken, glatten Stück reinen, metallischen Zinks, wie man es beim Ausgiessen des geschmolzenen Metalls auf eine glatte Unterlage von Holz oder Metall erhält, giesst 100 bis 150 CC., auf 40 bis 50° erwärmte, verdünnte Salzsäure (4 Vol. Wasser + 1 Vol. käufliche Salzsäure) hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase oder umgekehrten Trichter und lässt das Ganze unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe an einem mässig warmen Ort etwa 15 bis 20 Minuten stehen, wobei natürlich darauf zu achten ist, dass etwa an die Ueberdeckung oder die Glaswände gespritzte Bleiglanztheilchen wieder zurückgespritzt werden. In der angegebenen Zeit pflegt die Zersetzung beendigt zu sein. Man erkennt

*) Chem. News Bd. 21, p. 137.

diess daran, dass die Flüssigkeit klar wird und dass sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Es wird nun die Flüssigkeit durch ein ziemlich weites, glattes Filter filtrirt, in welchem sich ein kleines Stück metallischen Zinks befindet, und Blei und Zink in dem Becherglase mit heissem Wasser möglichst rasch durch Decantation so lange ausgewaschen, als die Flüssigkeit noch saure Reaction zeigt. Hierauf bringt man das Blei in einen gewogenen Porcellantiegel, fügt alles an dem Zink etwa hängen bleibende Metall durch vorsichtiges Abreiben, zuerst mit einem Glasstab und hierauf mit dem Finger oder einem Stück Kautschuk, hinzu, spritzt den Filterinhalt in eine Porcellanschale, entfernt das darin enthaltene Zink, bringt die gesammelten Bleipartikelchen ebenfalls in den Tiegel, trocknet in mässiger Hitze in einem Strome von Leuchtgas und wägt. — Die Trocknung bei Abschluss der Luft reicht vollkommen aus ein Erhitzen in einem reducirenden Gase ist nicht erforderlich.

Will man gleichzeitig den Schwefel des Bleiglanzes bestimmen, so leitet man den bei der Auflösung sich entwickelnden Schwefelwasserstoff in bekannter Weise in die geeigneten Absorptionsmittel.

Liegen mit quarzigen oder anderen unlöslichen Gesteinsarten vermengte Bleiglanze vor, so muss das Blei nach dem Wägen in verdünnter Salpetersäure wieder gelöst und der Rückstand für sich gewogen werden; sind Silber, Antimon oder Kupfer, überhaupt durch Zink fällbare Metalle vorhanden, so werden dieselben ebenfalls in dem gewogenen Blei in der gewöhnlichen Weise besonders bestimmt.

Ausser im Bleiglanz lässt sich der Bleigehalt in allen gewöhnlich vorkommenden Bleiverbindungen, in dem schwefelsauren, salpetersauren, chromSauren und kohlensauren Salz, in dem Oxyd, am leichtesten aber in dem Chlorid nach der angegebenen Methode bestimmen. Das salpetersaure Salz wird dabei am zweckmässigsten vorher durch Kochsalz in die Chlorverbindung übergeführt. In allen Fällen ist die Zersetzung durch Zink und Salzsäure so vollständig, dass in der von dem Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit Schwefelwasserstoff nicht die geringste Färbung hervorruft.

In einem 86,62 Proc. Blei enthaltenden, sehr reinen Bleiglanz fand der Assistent des Verf's., A. H. Pearson nach dem beschriebenen Verfahren bei drei Versuchen 86,93, 86,75 und 86,91 Proc. Blei.

Auch für qualitative Prüfung des Bleiweisses auf einen Gehalt an schwerspath empfiehlt der Verf. die Methode.

Versuche mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. gewöhnliche Säure mit 3 oder 4 oder 5 Vol. Wasser) und Zink eine Analyse des Bleiglanzes zu vollziehen, die der Verf. durchführte, scheiterten daran, dass der ungelöst bleibende Schwefel stets eine geringe Menge Blei zurückhielt, während andererseits eine gewisse Menge Schwefelsäure in Lösung ging.

Zur Unterscheidung ächt vergoldeter Gegenstände von Legirungen unedler Metalle schlägt P. Guyot*) die Betupfung mit einer — concentrirten oder verdünnten — Lösung von Chlorgold, oder mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vor, von denen erstere auf Legirungen der erwähnten Art einen braunen, letztere einen grauen Flecken hervorbringt, während beide auf reines Gold natürlich nicht einwirken. — Die Lüster auf Tapeten prüft der Verf. mit Chlorschwefel. Wird ein Tropfen desselben auf eine mit einer Legirung bekleidete Tapete gebracht, so bildet sich um denselben sofort ein schwarzbrauner Rand, welcher ausbleibt, falls der Ueberzug aus Gold besteht. — Dünne Metallblättchen schüttelt der Verf. mit Chlorschwefel in verschliessbaren Flaschen. Goldblättchen zeigen dabei keine Veränderung, während sich Blättchen aus Legirungen unedeler Metalle allmählich schwärzen; doch gibt der Verf. dabei an, dass wenn man unter einem geringen Druck arbeite, etwa in hermetisch verschlossenen Gefässen schüttele, das Gold, unter Bildung von Chlorgold, in ziemlich kurzer Zeit verschwinde. Auch gegen eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff zeigen sich Goldblättchen beim Schütteln in verschlossenen Gefässen indifferent, selbst wenn die Flüssigkeit einen Monat lang einwirkt, während unächte Nachbildungen derselben sich darin nach und nach schwärzen. Silber bräunt sich auch in letzterer Flüssigkeit nach einigen Tagen, Aluminium bleibt selbst während mehrer Monate blank und Platinblättchen nehmen einen sehr schwach gelbbraunen Schein an.

Ueber Nachweisung und Bestimmung des Arsens im käuflichen Rosanilin. Für diesen Zweck, und um zugleich arsenige Säure und Arsensäure neben einander in dem Rosanilin nachzuweisen, beziehungsweise zu bestimmen, destillirt Rieckher**) das Präparat mit Chlornatrium und verdünnter Schwefelsäure und bestimmt in dem Destillat das Arsenchlorür mit Schwefelwasserstoff. Den Destillationsrückstand reducirt er mit schwefliger Säure, entfernt den Ueberschuss der letzteren, fällt mit Schwefel-

*) Le chimiste Bd. 4, p. 140.

**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 32, p. 257.

wasserstoff, oxydirt den eine grosse Menge Farbstoff enthaltenden Niederschlag mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oder mit rauchender Salpetersäure, fällt mit Magnesiamixtur, löst den Niederschlag wieder in Säure, reducirt etc. und bestimmt das Arsen als Sulfür.

Bei der Destillation (3 bis 4,5 Grm. Rosanilin, 45 Grm. Chlornatrium, 135 Grm. Schwefelsäure von 1,61 spec. Gew. und 30 Grm. Wasser) benutzt der Verf. eine mit einer Sicherheitsröhre versehene Retorte, deren Hals in der luftdicht angefügten Vorlage $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll unter Wasser taucht. Die Vorlage trägt ein zweimal rechtwinkelig umgebogenes Glasrohr, welches durch in einem Kölbchen befindliches Wasser abgeschlossen ist. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis der im Verhältniss zu der Salzsäure zunehmende Wasserdampf die im Anfang durch Spritzen an der Wandung des leeren Theils der Retorte angehäuften festen Salztheilchen bei seiner Condensation wieder vollständig gelöst und das Wasser in der Vorlage 3 bis 4 mal Miene gemacht hat, in die Retorte zurückzusteigen, was, nachdem eine Steigung um 1 bis 2 Zoll erfolgt ist, durch die Sicherheitsröhre verhindert wird. Es pflegt dann, wie der Verf. sich durch directe, mit einer solut. arsen. Fowl. von bekanntem Gehalt ausgeführte Versuche überzeugt hat, der Siedepunct auf 125^0 gestiegen zu sein und alles Arsenchlorür ist übergegangen. 10 CC. jener Lösung, mit Salzsäure angesäuert, mit 50 CC. Wasser versetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, lieferten einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei einem Versuch 138 Mgr., bei einem zweiten 137 Mgr. wog, entsprechend 111,073, beziehungsweise 110,218 Mgr. arseniger Säure. Das bei der beschriebenen Destillation von 10 CC. derselben Lösung mit 180 Grm. Schwefelsäure von 1,61 spec. Gew., 75 Grm. Chlornatrium und 50 Grm. Wasser erhaltene Destillat lieferte bei gleicher Behandlung im einen Falle 110,25, in einem anderen 111,05 Mgr. arseniger Säure, während der Rückstand in der Retorte vollständig arsenfrei war. Lässt man bei der Destillation die Mündung der Retorte nicht unter Wasser tauchen, so treten stets Verluste ein.

Auch für die bekannte Thatsache, dass wenn Arsensäure enthaltende Lösungen mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure destillirt werden, erst bei eingetretener bedeutender Concentration und dann nur Spuren von Arsen übergehen, bringt der Verf. weitere Belege bei.

Die Arsensäure liess sich in dem vorliegenden Falle der Fuchsinprüfung in dem Destillationsrückstande nicht wie gewöhnlich als arsen-

saure Ammonmagnesia bestimmen, weil bei der Neutralisation des vorhandenen sauren schwefelsauren Natrons zu beträchtliche Flüssigkeitsmengen entstanden, welche ungünstig auf die Ausscheidung des arsensauren Salzes wirkten, und weil die Gegenwart einer löslichen organischen Verbindung von störendem Einfluss war. Der Verf. reducirte daher die in dem Destillationsrückstande enthaltene Arsensäure, nachdem derselbe in dem 3- bis 4 fachen Gewicht heissen Wassers gelöst war, mit Hülfe von schwefliger Säure, welche er aus unterschwefligsaurem Natron durch Erwärmen mit dem 3- bis 4 fachen Gewicht Wasser und dem halben Gewicht Schwefelsäure auf 50 bis 60° im Wasserbade darstellte. Die Flüssigkeit, welche hierbei hellrothgelb geworden ist, wird dann einige Stunden im Wasserbade digerirt und sodann, zur Entfernung der überschüssigen schwefligen Säure, unter Zusatz von einigen Platinspiralen 1½ bis 2 Stunden lang im Kochen erhalten, wobei sie wieder an Farbenintensität zunimmt, bis sie fast undurchsichtig braunroth geworden ist. Hierauf filtrirt der Verf. und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Es entsteht dabei eine vollständige Missfarbe; nach 12stündiger Digestion hat sich aus der dunkelrothgelben Flüssigkeit ein schmutzig violettrother Niederschlag abgesetzt, welcher, so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch wenig rosenroth gefärbt ist, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder mit rauchender Salpetersäure behandelt wird. Die nach dem Erkalten mit Ammon neutralisirte, filtrirte und auf ½ Liter gebrachte Lösung liefert nun mit Magnesiamixtur einen immer noch etwas gefärbten Niederschlag, der seiner Löslichkeit wegen auch nicht wohl bis zur Farblosigkeit ausgewaschen werden kann. Es wird daher das Arsen in demselben nach der Lösung in verdünnter Schwefelsäure und nach dem Behandeln mit schwefliger Säure etc. durch Schwefelwasserstoff als Arsensulfür gefällt und gewogen.

Der Verf. fand nach dieser Methode in zwei verschiedenen Fuchsinsorten folgende Procentgehalte an arseniger Säure und an Arsensäure

	I.		II.	
AsO_3	2,045	2,102	0,697	1,309
AsO_5	8,121	7,066	4,803	4,138

und erklärt die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen dadurch, dass bei der Darstellung des Fuchsins dessen concentrirte Lösungen ohne zu rühren bis zur Trockne abgedampft werden, weshalb die fremden Stoffe in wechselnden Mengen darin vorhanden sein müssten.

Ueber die Erkennung und Unterscheidung der Krappfarbstoffe für sich und auf Geweben. Nach W. Stein*) lässt sich das Krapproth durch sein Verhalten gegen schwefelsaure Thonerde von allen anderen rothen Zeugfarben sicher unterscheiden.

Wenn man mit Krapp gefärbte oder bedruckte Stoffe in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde kurze Zeit hocht, so erhält man eine im durchfallenden Licht roth, mit einem mehr oder weniger deutlichen Stich ins Blaue, gefärbte Flüssigkeit, welche mit einem goldgrünen Reflex fluorescirt. Ursache dieser Erscheinung ist, wie man sich leicht überzeugen kann, nur der eine der Krappfarbstoffe, das Purpurin. Das Alizarin bringt sie nicht, wenigstens nicht in einem mit blossem Auge bemerkbaren Grade hervor. Nur wenn der Verf. mit Hülfe einer Lupe ein Strahlenbündel in die Flüssigkeit treten liess, konnte er auch bei der bloss Alizarin enthaltenden Flüssigkeit eine Andeutung von Fluorescenz beobachten, welche jedoch höchst wahrscheinlich von einer, vielleicht während des Auffärbens erzeugten, spurenweisen Beimischung von Purpurin herrührte. Ausserdem färbte Alizarin die schwefelsaure Thonerde weniger lebhaft als Purpurin, und nach etwa 12stündigem Stehen hatte es sich aus der Flüssigkeit wieder abgeschieden, während letzteres nach mehreren Tagen noch gelöst war.

Mit Hülfe der schwefelsauren Thonerde kann man sonach Alizarin und Purpurin sicher von einander unterscheiden und die Gegenwart des letzteren im Krapp und dessen Präparaten leicht nachweisen. Verf. hat das Purpurin in allen von ihm untersuchten Krappsorten und Krapppräparaten gefunden, und da sich dasselbe schneller als Alizarin mit der Faser verbindet, so muss es auf jedem mit Krapp gefärbten Zeuge vorhanden sein, weshalb die angegebene Reaction ein sicheres Hülfsmittel zur Entdeckung des Krapprothes abgibt.

Neben dem Purpurin lässt sich die Gegenwart des Alizarins im gewöhnlichen Krapproth, wie im Türkischroth, unter Benutzung der Beobachtung von Schunck ohne Schwierigkeit erkennen, indem man mit einer Lösung von kohlensaurem Kali wiederholt und jedenfalls so lange, bis die Flüssigkeit nicht merklich mehr gefärbt erscheint, auskocht und dadurch die Purpurin-Thonerde abzieht. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser abgespült und dann mit Barytwasser erwärmt. Das Alizarin gibt sich schon dadurch zu erkennen, dass der Stoff nach dem Auskochen mit

*) Polyt. Centralbl. 1870, p. 415.

kohlensaurem Kali nicht gebleicht erscheint; andererseits wird seine Anwesenheit bestätigt, wenn die rückständige Farbe des Stoffes durch Erwärmen mit Barytwasser in Violett übergeht. Uebrigens lässt sich das Alizarin auch mit Hülfe von weingeistiger Salzsäurelösung leicht abziehen und weiter untersuchen.

Zur chemischen Erkennung der rothen Zeugfarben. W. Stein*) hat seine Untersuchungen über ein methodisches Verfahren bei der Prüfung von Zeugfarben weiter fortgesetzt und zunächst einen systematischen Gang der Analyse für die rothen Farben veröffentlicht. Er rechnet zu den rothen Zeugfarben: das Roth von Anilin (Fuchsin, Magenta etc.), von Phenyl (Corallin), vom Krapp (türkisches und gewöhnliches), von Cochenille, das gewöhnliche Roth mit blauer und gelber Nüancirung, und die «Cochenille ammoniacale», ein Präparat, dessen Farbe ein etwas verschiedenes Verhalten von dem des gewöhnlichen Cochenilleroths zeigt; sodann das Roth von Lack-dye, Kermes, Fernambuk, Santel, Saflor, Orseille (meist nur zum Aviviren benutzt), von Aloe (ein Gemisch von Aloetinsäure und Chrysamminsäure, welches hier erwähnt wird wegen des Rosa auf Seide und Wolle).

Durch das Verhalten gegen Schwefelammonium unterscheidet sich die Aloefarbe von allen übrigen. Mit Hülfe der schwefelsauren Thonerde lassen sich sodann die Krappfarben absondern**) und der Rest wird durch Zuhülfenahme von doppelt schwefligsaurem Natron in zwei grössere Gruppen zerlegt, in denen die Unterabtheilungen wieder durch kochenden Weingeist, Barytwasser, Kalkwasser und verdünnte Schwefelsäure gebildet werden.

Nachstehende Uebersicht zeichnet den Gang der Untersuchung vor:

I. Man erwärme mit Schwefelammonium. Der Stoff färbt sich mehr oder weniger blau bis grünlich: Aloefarbe.

II. Man koche mit schwefelsaurer Thonerde.

   A. Die Flüssigkeit färbt sich roth mit goldgrünem Reflex: Krappfarben.

   B. Die Flüssigkeit färbt sich roth ohne Reflex und wird durch Zumischung eines gleichen Volumens einer Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron

---

*) Polyt. Centralbl. Jahrg. 1870, p. 616. — Ueber das allgemeine Verfahren, so wie über die Erkennung der blauen Farben siehe diese Zeitschr. Bd. 9, p. 128.

**) Man sehe den vorhergehenden Artikel.

1) gebleicht: Anilinroth, Santel, Fernambuk, Corallin und Saflor. Man koche mit 80procentigem Weingeist. Die Flüssigkeit
  a) färbt sich deutlich
    α) blauroth: Anilinroth,
    β) gelbroth: Santel,
  b) färbt sich nicht oder kaum merklich: Saflor, Fernambuk und Corallin. Man erwärme mit Kalkwasser. Dasselbe färbt sich
    α) nicht: Saflor,
    β) roth: Fernambuk und Corallin. Man erwärme mit verdünnter Schwefelsäure. Der Stoff färbt sich
      aa) orangeroth: Fernambuk,
      bb) gelb unter merklicher Entfärbung: Corallin;
2) nicht gebleicht: Orseille, Lack-dye, Kermes, Cochenille. Man koche mit 80procentigem Weingeist. Derselbe färbt sich
  a) deutlich roth: Orseille,
  b) nicht oder doch kaum merklich roth: Lack-dye, Kermes, Cochenille. Man erwärme mit Barytwasser. Dasselbe
    α) färbt sich nicht: Lack-dye,
    β) färbt sich: Kermes, Cochenille. Man erwärme mit Kalkwasser. Der Stoff färbt sich
      aa) braunroth: Kermes,
      bb) violett: Cochenille.

Zur Bestätigung der erlangten Resultate dienen dann noch folgende Versuche, welche in der Regel unter Erwärmung auszuführen sind.

1) Aloefarbe. Sollte man durch das Verhalten gegen Schwefelammonium noch kein ganz sicheres Resultat erhalten haben, so erwärmt man eine neue Probe mit Barytwasser, wobei der Stoff eine grüne Farbe annehmen muss. Färbt sich dabei die Flüssigkeit nicht blos grünlich, sondern violett, so erkennt man zugleich, dass neben der Aloefarbe Orseille vorhanden ist, was thatsächlich vorkommt.

2) Fernambukroth. Da man mit diesem (im weiteren Sinne) alle Farben unächt färbt, welche mit Krapp und Cochenille ächt gefärbt werden, so hat der Verf. hauptsächlich den Unterschied desselben vom Cochenilleroth noch weiter, als oben bereits erwähnt, festgestellt (für Krapproth bedarf es eines Weiteren nicht) und hebt hervor, dass die schwefelsaure Thonerde durch Kochen damit sich gelbroth färbt, während sie mit Cochenillefarben deutlich blaurothe Farbe annimmt. Verdünnte Schwefelsäure verändert das Fernambukroth in Orangeroth, Cochenilleroth dagegen in Orangegelb. Durch Phosphorsäurelösung wird das Fernambukroth gelb und stark entfärbt, das Roth von Cochenille orange.

3) Santelroth wird durch Kalkwasser beim Erwärmen braun, ohne dass die Flüssigkeit sich merklich färbt. Verdünnte Schwefelsäure, Essigsäurehydrat, auch concentrirte Salzsäure färben sich, damit erwärmt, roth. Die Farbe des Stoffes erscheint im ersten Falle lebhafter, im zweiten stark entfärbt, im dritten mit einem Stich ins Blaue.

4) Anilinroth wird durch Kalkwasser langsam entfärbt und schliesslich gebleicht. Schwefelammonium bleicht dasselbe ebenfalls; beim Auswaschen des Stoffes mit Wasser wird derselbe jedoch wieder roth, besonders wenn dem Wasser zuletzt etwas Säure zugesetzt wird. Concentrirte Salzsäure wandelt das Roth in Gelb um, was beim Auswaschen in Violett übergeht, und Essigsäurehydrat färbt sich damit stark, ohne dass eine Entfärbung des Stoffes bemerklich wird. Mit Kupferchlorid erwärmt, erhält es nur einen blauen Stich.

5) Corallin unterscheidet sich vom Anilinroth auch dadurch, dass Kalkwasser dasselbe nicht bleicht und sich damit dunkel rosa färbt, sowie dass Essigsäurehydrat nur eine gelbliche Färbung annimmt, während der Stoff eine starke Entfärbung erleidet, und dass es von Kupferchlorid unter starker Entfärbung in Grau verwandelt wird.

6) Saflorroth wird durch Kalkwasser gelb, ohne dass dieses sich färbt; durch Uebersättigung mit Essigsäure wird die rothe Farbe des Stoffes wieder hervorgerufen. Von Schwefelammonium wird es gebleicht (die Wirkung ist rascher als bei Anwendung von Aetzammoniak).

7) 8) 9) Roth von Cochenille, von Lack-dye und von Kermes. Diese drei Farbmaterialien bilden eine unter sich nahe verwandte, wenn nicht in ihren reinen Farbstoffen vollkommen übereinstimmende Gruppe, so dass es zweckmässig erscheint, sie auch bei ihrer näheren Charakterisirung zusammenzufassen. Ihr chemisches Verhalten zeigt wenigstens eine

so grosse Uebereinstimmung, dass es schwierig ist, sie sicher von einander zu unterscheiden. Am meisten gilt diess von Lack-dye und Cochenille. Auf der anderen Seite ist das Verhalten der «Cochenille ammoniacale» von der gewöhnlichen Cochenillefarbe in mehreren Puncten ganz verschieden. Im Einzelnen macht der Verf. über das Verhalten dieser drei Farbstoffe folgende Angaben.

Schwefelsaure Thonerde färbt sich mit allen blauroth in verschiedenen Graden der Stärke und Nüancirung; Eisenchlorid färbt sie alle dunkel, und zwar ist in der Farbe Braun oder Blau, bis zum Schwarz gehend, vorherrschend. Verdünnte Schwefelsäure verändert das Roth in Orange mit mehr oder weniger vorherrschendem Gelb. Verschieden erweist sich hierbei nur die «Cochenille ammoniacale», welche durch die Säure keine Veränderung in der Nüance erleidet. Phosphorsäure färbt sich mit letzterer rosa, während sie mit den übrigen eine röthlichgelbe Färbung annimmt. Salzsaurer Alkohol verwandelt ihre Farbe in ein schmutziges Gelb, was jedoch beim Auswaschen mit Wasser wieder carmoisinfarbig wird, Kupferchlorid in Braun (ähnlich verhält sich die Kermesfarbe). Die Kermesfarbe hat überdiess ein von den übrigen abweichendes Verhalten in folgenden Puncten: Eisenchlorid färbt rothbraun, Bleiessig verändert das Roth in Ponceau, Kalkwasser in Braunroth. Am wenigsten unterscheidet sich vom Cochenilleroth die Lack-dyefarbe. Die eine Verschiedenheit besteht in dem schon oben angegebenen Verhalten gegen Barytwasser, die andere darin, dass dieselbe mit Bleiessig gekocht und wenigstens 5 Min. stehen gelassen, so dunkel wird, dass sie schwarz erscheint. Die Flüssigkeit bleibt dabei ungefärbt (wird nicht blauroth). Cochenilleroth wird dadurch in der Regel nur dunkelviolett, und die Flüssigkeit färbt sich blauroth. Wenn Scharlach mittels Cochenille unter Zusatz eines gelben Farbstoffes gefärbt ist, so verhält er sich, was die Färbung des Stoffes betrifft, zum Verwechseln ähnlich; dagegen ist auch dann noch die Flüssigkeit gefärbt.

10) Orseille wird durch Eisenchlorid nicht dunkel, sondern lichter gefärbt und nimmt einen gelben Schein an. Von Schwefelammonium wird sie stark entfärbt, bis gebleicht. Beim Auswaschen mit Wasser färbt sich aber der Stoff wieder, und zwar mehr oder weniger violett. Das Auswaschen muss jedoch unmittelbar nach der Entfärbung vorgenommen werden. Geschieht es erst nach längerem Stehen des Stoffes unter Schwefelammonium, so kommt nur eine röthliche Missfarbe zum Vorschein.

11) Krappfarben. Das Verhalten gegen schwefelsaure Thonerde

ist so charakteristisch, dass etwas Besseres zu ihrer Erkennung kaum angeführt werden kann.

Ueber die Bestimmung des Betrags an „reducirten" Phosphaten in Superphosphaten. Bekanntlich geht in den Superphosphaten ein Theil der ursprünglich darin enthaltenen löslichen Phosphate nach einiger Zeit wieder in den unlöslichen Zustand über. In der englischen agriculturchemischen Literatur ist nun in der letzten Zeit mehrfach die Frage erörtert worden, ob und auf welche Weise es möglich sei, den wieder unlöslich gewordenen Theil der Phosphate, welcher dort mit dem Namen der reducirten Phosphate bezeichnet zu werden pflegt, für sich neben den löslich gebliebenen und neben demjenigen Theil zu bestimmen, welcher ursprünglich der Aufschliessung ganz entgangen ist.

J. A. Chesshire *) schlägt für diesen Zweck vor 1,5 Grm. des Superphosphates erst mit kaltem und dann mit siedendem Wasser auszuziehen und den Rückstand ungefähr eine halbe Stunde lang mit einer Lösung von oxalsaurem Ammon und etwa zwei Tropfen Oxalsäurelösung, durch welche letztere der Verf. die phosphorsaure Magnesia in Lösung erhalten will, zu kochen. Er filtrirt hierauf und fällt das Filtrat, welches die Phosphorsäure des Kalk- und des Magnesiasalzes und vielleicht kleine Mengen von phosphorsaurem Eisenoxyd und von phosphorsaurer Thonerde enthält, nach Zusatz von Weinsäure und Ammon mit Magnesiamixtur. Den ungelöst gebliebenen Rückstand kocht der Verf. ungefähr eine Stunde lang mit Schwefelammonium und einigen Tropfen Ammons, filtrirt und fällt auch dieses Filtrat mit Magnesiamixtur. Die in den beiden Lösungen gefundene Phosphorsäure soll diejenige Menge sein, welche in den reducirten Phosphaten enthalten ist.

J. Hughes **) bekämpft diese Ansicht, weil das oxalsaure Ammon auch phosphorsauren Kalk, der niemals aufgeschlossen war, z. B. Coprolithe, zersetze und führt als Beleg dafür folgende Versuche an.

20 Gran Coprolith wurden ungefähr eine halbe Stunde lang mit 4 Unzen einer Lösung, welche bei einem Versuch 10 Gran, bei einem anderen 20 Gran oxalsaures Ammon enthielt, und ausserdem noch mit 20 Tropfen einer Oxalsäurelösung (1 : 30) gekocht und in der filtrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

---

*) Chem. News. Bd. 19, p. 229.

**) Chem. News. Bd. 19, p. 266.

Dieselbe enthielt im ersten Falle 3,48, im anderen 4,60 Proc. vom Gewicht des Coproliths Phosphorsäure. Als der Verf. die freie Oxalsäure wegliess und 20 Gran Coprolith mit 40 Gran des Ammonsalzes und 4 Unzen Wasser eine halbe Stunde lang digerirte, gingen 5,38 Proc. Phosphorsäure in Lösung.

F. Sutton*) schliesst sich der Ansicht von Hughes an, weil nach seinen Erfahrungen verdünnte kalte Lösungen von oxalsaurem Ammon kaum mehr Phosphorsäure aus Superphosphaten ausziehen als Wasser, siedende und concentrirte dagegen auch phosphorsauren Kalk zersetzen, der niemals aufgeschlossen war.

Als der Verf. 2,5 Grm. eines Superphosphates, welches beim Ausziehen, zuerst mit kaltem und dann mit heissem Wasser 17,7 Proc. Kalkphosphat abgab, mit $^1/_2$ Liter Wasser und 2,5 Grm. oxalsaurem Ammon zwölf Stunden lang in der Kälte digerirte, fand er in der Lösung die Phosphorsäure von 16 Proc. Phosphat. Aus der gleichen Menge Coprolith löste sich, als sie in derselben Weise behandelt wurde, kein Phosphat auf. — Eine concentrirtere Lösung des Ammonsalzes wirkte auf das Superphosphat nicht wesentlich anders ein, denn 1 Grm. des letzteren gab an 50 CC. Wasser, welche 1 Grm. Ammonsalz gelöst enthielten, bei zwölfstündigem Digeriren die Phosphorsäure von 17,6 Proc. ab.

Als der Verf. eine höhere Temperatur zu Hülfe nahm, erhielt er folgende Resultate: Beim Behandeln von 2,5 Grm. des Superphosphates mit 2,5 Grm. Ammonsalz in $^1/_2$ Liter Wasser auf dem Wasserbad während einer Stunde, ergab sich in der Lösung eine Phosphorsäuremenge, welche 17,1 Phosphat entsprach, und von 1 Grm. Superphosphat wurden mit Hülfe von 1 Grm. des Ammonsalzes und 50 CC. Wasser bei der Temperatur des Wasserbades in der Zeit von einer halben Stunde eine 19,4 und bei zehnminutenlangem Kochen eine 22,6 Proc. Phosphat entsprechende Phosphorsäuremenge aufgelöst. 1 Grm. Coprolith gab dagegen ebenfalls beim Kochen mit 1 Grm. oxalsaurem Ammon und 50 CC. Wasser in 10 Min. die Phosphorsäure von 10,8 Proc. Phosphat ab.

Der Verf. wandte zur Bestimmung der Phosphorsäure stets Uranlösung an,

A. Sibson**) bestätigt dagegen die Beobachtungen von Chesshire. Als er 25 Gran Coprolith mit demselben Gewicht oxalsaurem Ammon

*) Chem. News. Bd. 20, p. 77.
**) Chem. News. Bd. 20, p. 123.

und 2 Unzen Wasser zehn Minuten lang kochte, filtrirte, das Filtrat mit Salzsäure ansäuerte, mit Ammon übersättigte und mit schwefelsaurer Magnesia versetzte, erhielt er entweder keinen Niederschlag oder nur einen solchen von oxalsaurer Magnesia mit etwas Eisenoxyd, von denen erstere sich aus concentrirten Lösungen leicht absetzt und der phosphorsauren Ammonmagnesia oft sehr ähnlich sieht. Wenn der Verf. diesen Niederschlag wieder in Salzsäure auflöste und nach Zusatz von Citronensäure auf's Neue mit Ammon niederschlug, so erhielt er wohl noch eine Fällung von phosphorsaurer Ammonmagnesia, jedoch nie mehr als 0.5 Proc. basisch phosphorsaurer Kalkerde entsprach, weshalb er diesen Betrag als die äusserste Grenze des möglichen Irrthums bezeichnet.

Später hat J. H. Chesshire*) das zweifach kohlensaure Natron als Lösungsmittel für die Phosphorsäure der reducirten Phosphate empfohlen. Man soll dabei den nach dem Ausziehen von 1 Grm. Superphosphat mit Wasser verbleibenden Rückstand mit 5 Grm. des Natronsalzes und $^1/_4$ Liter Wasser zwei bis drei Stunden lang kochen etc. Der Verf. führt für die Brauchbarkeit der Methode eine Anzahl Versuche an, welche er ausführte mit Coprolith (Nr. 1 und 2 in der nachstehenden Uebersicht), mit dem Rückstand, der nach Behandeln eines aus Phosphorit dargestellten, 12,57 Proc. unaufgeschlossenen Phosphats enthaltenden Superphosphats mit Wasser zurückblieb (3 u. 4), mit dem Rückstande von aus Coprolith dargestelltem, 2,01 Proc. unaufgeschlossenen Phosphats enthaltendem Superphosphat (5 u. 6), mit gedämpften Knochen (7 u. 8) und mit dem Rückstande, der aus Guano nach dem Kochen mit Wasser während einer halben Stunde erhalten war (9 u. 10). Zur Vergleichung stellte der Verf. auch einige Versuche mit oxalsaurem Ammon an; in allen Fällen wurde 1 Grm. der Substanz angewandt und war das Lösungsmittel stets in $^1/_4$ Liter Wasser gelöst. Die Menge des Ammonsalzes, welche benutzt wurde, hat der Verf. nicht angegeben, vom Natronbicarbonat wurden bei Nr. 1 10 Grm., bei allen übrigen Versuchen 5 Grm. angewandt. Die Kochzeit mit dem Ammonsalz betrug stets $^1/_2$, mit dem Natronsalz 2 Stunden.

In der folgenden Zusammenstellung bezeichnen die Zahlen in der zweiten und dritten Reihe die Phosphatmengen, deren Phosphorsäure in Lösung ging, berechnet als Procente der angewandten Substanz:

*) Chem, News. Bd. 20, p. 111.

Nummer des Versuchs.	Mit $NaO,2CO_2$	Mit NH_4O,C_2O_3	
1	0,97	—	Coprolith.
2	0,69	—	«
3	0,83	—	Phosphoritsuperphosphat (Rückstand).
4	—	0,97	«
5	8,98	—	Coprolithsuperphosphat (Rückstand).
6	—	8,45	«
7	0,69	—	ged. Knochen.
8	—	2,18	«
9	1,25	—	Guanorückstand.
10	—	2,11	«

Der Verf. meint aus diesen Ergebnissen, die er weiter nicht interpretirt, schliessen zu können, dass eine Unterscheidung des reducirten von dem unaufgeschlossenen Phosphat in der That möglich sei.

Auch verschiedene schwache Säuren, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure, sind bei den Versuchen zur Lösung des in Rede stehenden Problems in Anwendung gekommen. Sibson jedoch sowohl, wie Sutton*) erzielten dabei keine brauchbaren Erfolge. Letzterer führt namentlich einige Versuche an, bei denen verdünnte Säuren der genannten Art in der Hitze aus Coprolithen die Phosphorsäure von Phosphatmengen, welche 4,8 bis 10,8 Proc. des Coproliths betrugen, auszogen.

Aus alle dem dürfte hervorgehen, dass noch weitere Forschungen erforderlich sein werden, ehe man die Frage definitiv als beantwortet betrachten kann.

Prüfung des doppelt kohlensauren Natrons auf einen Gehalt an einfach kohlensaurem Natron. Ueber diesen Gegenstand haben E. Biltz**) und H. Hager***) Abhandlungen veröffentlicht, in welchen sie zunächst die üblichen Prüfungsmethoden mit schwefelsaurer Magnesia und mit Quecksilberchlorid einer Kritik unterwerfen.

Die erstere Prüfungsmethode verwerfen beide Autoren als ungenau. Hager meint zwar, dass dieselbe für das gewöhnliche Bicarbonat in allen Fällen der Praxis genügen dürfe, gibt aber doch zu, dass sie die Erken-

*) In den oben angeführten Abhandlungen.
**) Archiv der Pharm. [II] Bd. 140, p. 193.
***) Pharm. Centralhalle. Bd. 11, p. 42.

nung einer vollständigen Bicarbonatisation des Natrons nicht mit Sicherheit ermögliche. Biltz, welcher sich ausführlicher über dieses Prüfungsverfahren verbreitet, hebt namentlich hervor, dass sich beim Anschütteln des kohlensauren Salzes mit der fünffachen Wassermenge soviel Bicarbonat löse, dass dasselbe mit Hülfe der freien Kohlensäure, welche in Folge der Zersetzung des Carbonats mit dem Bittersalz auftrete, ganz bedeutende Mengen kohlensaurer Magnesia zu lösen vermöge. Zu diesem Uebelstand geselle sich noch die an und für sich nicht so sehr unbedeutende Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in Wasser, namentlich wenn man, wie hin und wieder (Pharmacop. Germ.) vorgeschrieben werde, das Bittersalz in 9 Theilen Wasser löse, mit welcher Lösung das Natroncarbonat im Bicarbonat nur dann aufgefunden werden könne, wenn seine Menge mehr als 30 Proc. betrage.

Der Verf. stellte Mischungen von reinem Bicarbonat mit 5, 10, 20, 30 und 40 Proc. Carbonat her, schüttelte dieselben bei einer Versuchsreihe nur ganz kurze, bei einer anderen längere Zeit mit der fünffachen Menge Wasser aus, und versetzte mit der filtrirten Flüssigkeit drei verschiedene Bittersalzlösungen (in 2, 4 und 9 Theilen Wasser) und zwar auch in verschiedener Weise, indem er das eine Mal von der Lösung der kohlensauren Salze nur wenige Tropfen, das andere Mal bis zum gleichen Volumen der Bittersalzlösung zufügte. In keinem der 36 Fälle, in welchen die erstere Lösung bis zu 20 Proc. Carbonat incl. enthielt, erhielt er eine Trübung. Bei 30 Proc. erlitten die beiden stärkeren Bittersalzlösungen eine Trübung, jedoch nur auf Zusatz des gleichen Volumens der Probeflüssigkeit, während der durch einige Tropfen erzeugte Niederschlag durch Umschütteln in der Bittersalzlösung wieder verschwand. Bei 40 Proc. Carbonat endlich trübte sich auch die Zehntelbittersalzlösung, jedoch erst nach einiger Zeit. — Modificirt man die Methode dahin, dass man das zu prüfende Bicarbonat nur mit dem gleichen Gewicht Wasser schüttelt, so sind die Resultate etwas günstiger. Man erhält bei 10 Proc. Carbonat ein Filtrat, welches jede der drei Bittersalzlösungen (bei tropfenweisem Zusatz vorübergehend, bei gleichem Volum dauernd) trübt. Auch bei 8 Proc. findet diess noch statt, jedoch in schwächerem Grade. Bei 6,5 Proc. Carbonat trübt sich aber nur noch die stärkste Bittersalzlösung und bei 5 bis 6 Proc. auch diese nicht mehr.

Nach Hager ist auch das Quecksilberchlorid kein sicheres Reagens auf Natroncarbonat im Bicarbonat, weil es in sehr verdünnter Lösung mit Bicarbonat anstatt, wie gewöhnlich angegeben wird, eine anfangs weiss-

liche Trübung zu geben, welche allmählich braunroth wird, gar keine Trübung erzeugt, in concentrirter Lösung dagegen auch wohl eine sehr schnell braunroth werdende Trübung hervorbringt, und überdiess ein Chlornatriumgehalt oder eine 3 bis 5° über der mittleren liegende Temperatur auf die Reaction einen bemerkbaren Einfluss äussert.

Nach Biltz dagegen eignet sich das Quecksilberchlorid sehr gut zur Auffindung von Carbonat im Natronbicarbonat, wenn die Reaction nur unter Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wird.

Die dabei in Betracht kommenden Verhältnisse lassen sich folgendermaassen übersichtlich zusammenstellen:

1) Wird eine Lösung von 1 Aeq. einfach kohlensaurem Natron mit einer solchen von 1 Aeq. Quecksilberchlorid vermischt, so fällt sofort ein braunrothes Gemisch von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxychlorid als pulveriger Niederschlag nieder.

2) Vermischt man die Lösung von Quecksilberchlorid mit seinem Aequivalent an doppelt kohlensaurem Natron, so tritt im ersten Moment nur eine weissliche Opalisirung ein, der nach ganz kurzer Zeit eine eigenthümliche Röthung der Flüssigkeit und ein dunkelcarmoisinrother Absatz folgt. Die weissliche Opalisirung bleibt während dem bestehen, sie verwandelt sich nicht, wie vielfach angegeben wird, in den rothen Niederschlag, sondern setzt sich nach längerer Zeit auf demselben in weisslichen oder gelblichweissen Flocken, mitunter auch krystallinisch ab. Der dunkelrothe Niederschlag ist Quecksilberoxychlorid, den weissen hat der Verf. noch nicht in zur Analyse ausreichender Menge und rein genug erhalten können. Giesst man nach dem Absitzen des rothen Niederschlages, was binnen kurzer Zeit vollendet ist, die weisslich opalisirende Flüssigkeit ab, so setzen sich binnen Tagesfrist nochmals schwarze Körner ab, die unter dem Mikroskop als Krystalldrusen erscheinen, auf Biscuitporzellan einen hochrothen Strich geben und ebenfalls Quecksilberoxychlorid sind.

3) Gemische aus Carbonat und Bicarbonat, wenn beide zusammen im Aequivalent gegen Quecksilberchlorid stehen, geben Niederschläge, welche zwischen dem unter 1 und 2 genannten je nach Verhältniss analoge Zwischenstufen bilden.

4) In allen drei Fällen bleibt ein erheblicher Theil Quecksilber in Lösung, weil die Disposition zur Bildung von Oxychlorid viel Chlor in den Niederschlag führt und das unzersetzt bleibende Natronsalz als Bicarbonat eine entsprechende Menge kohlensaures Quecksilberoxyd in Lösung zu halten vermag.

5) Bei Vermehrung des Alkalibicarbonats wird auch die Menge des gelösten kohlensauren Quecksilberoxyds vermehrt und die Bildung des Oxychlorids unterdrückt. Die durch letzteres erzeugten charakteristischen Trübungen und Absätze erscheinen daher in abnehmendem Grade und langsamer, je mehr Bicarbonat vorhanden ist, und sie erscheinen innerhalb einer bestimmten Zeit gar nicht, sobald das Bicarbonat einen gewissen Betrag erreicht.

6) Das Quecksilberoxychlorid löst sich leicht in einer Chlornatriumlösung auf. Die Prüfung mit Quecksilberchlorid ist daher nicht anwendbar auf Präparate, die erhebliche Mengen Chlornatrium enthalten. 1 Grm. des Bicarbonates mit Wasser und überschüssiger Salpetersäure zu 10 Grm. Flüssigkeit gelöst, darf mit Silberlösung nur eine ganz leichte Opalisirung hervorrufen. — Ein Gehalt an schwefelsaurem Natron ist dagegen ohne Einfluss auf die Methode, ein bedeutender Betrag desselben würde übrigens schon an und für sich das Präparat unbrauchbar erscheinen lassen.

Je reicher nun ein Präparat an Bicarbonat ist, desto mehr Quecksilberchlorid kann ihm zugesetzt werden, ehe in einer bestimmten Zeit die Bildung von Quecksilberoxychlorid stattfindet und hierauf gründet der Verf. seine Prüfungsmethode. Er verfährt dabei folgendermaassen:

Ein Theil Quecksilberchlorid wird in 20 Theilen Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Von dem zu prüfenden Bicarbonat werden für jeden Versuch 2 Grm. in 30 Grm. Wasser kalt gelöst und zwar in einem verschlossenen Glase, welches nicht viel mehr als diese Lösung fasst, und auch nicht durch heftiges Schütteln, sondern durch Umschwenken oder sonstige geeignete Bewegung. Bei Lösung im offenen Gefäss, besonders aber beim Schütteln, entweicht Kohlensäure, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine in halbgefülltem Gefässe durch Schütteln und eine in ziemlich gefülltem Glase durch vorsichtige Bewegung bereitete Lösung vergleichsweise nach der zu beschreibenden Methode prüft.

Der Verf. wiegt nun 5 Grm. der Quecksilberchloridlösung in einem Becherglase (von nicht über 100 Grm. Inhalt) ab, fügt die Bicarbonatlösung rasch hinzu, mischt innig und stellt das Glas auf eine weisse Unterlage. Erscheint innerhalb dreier Minuten nur eine weissliche Opalisirung, aber weder ein röthlicher Bodenbeschlag (den man besonders von der Seite gut beobachten kann), noch eine röthliche oder bräunliche Trübung, so sind in dem Bicarbonat höchstens 4 Proc. Carbonat enthalten. Treten die genannten Erscheinungen früher ein, so ist der Gehalt an

Carbonat grösser, und es kann dabei aus der Intensität der Erscheinung entnommen werden, ob er wenig oder beträchtlich grösser ist.

Gestattet das Präparat, wenn es in ganz gleicher Weise behandelt wird, die Anwendung grösserer Mengen von Quecksilberchloridlösung, ohne dass in drei Minuten eine andere Erscheinung als eine weissliche Opalisirung eintritt, so ist sein Gehalt an Carbonat verhältnissmässig geringer und zwar entsprechen von der Quecksilberchloridlösung:

6,0	Grm.	einem	höchsten	Gehalt	von	3	Proc. Carbonat,
6,5	«	«	«	«	«	2	« «
7,0	«	«	«	«	«	1	« «
7,5	«	«	«	«	«	$^1/_8$	« «

Als weitere Belege für die Brauchbarkeit der Methode führt der Verf. noch folgende Versuchsresultate an. Ein Präparat, welches die Prüfung mit 6 Grm. Quecksilberchloridlösung aushielt, mit 7 Grm. dagegen, — die Zwischenstufe, 6,5 Grm. entsprechend, hatte er noch nicht festgestellt — innerhalb zweier Minuten eine relativ starke Reaction hervorbrachte, und in welchem er demnach 2,25 Proc. Carbonat annahm, lieferte bei der quantitativen Analyse 2,549 Proc. Carbonat. — Ein anderes Präparat gab mit 6 Grm. Quecksilberchloridlösung nach der ersten Minute einen röthlichen Bodenbeschlag und gleich darauf eine deutliche röthliche Trübung. 5 Grm. Quecksilberchloridlösung brachten nach der zweiten Minute einen äusserst schwachen Bodenbeschlag und eine kaum sichtbare röthliche Trübung hervor. Das Präparat enthielt also über 4 Proc. Carbonat. Da aber die Erscheinung eine so schwache war, entschied sich der Verf. für 4,25 Proc. Die Analyse ergab 4,36 Proc.

Eine oberflächliche Beurtheilung des Natronbicarbonats lässt sich nach dem Verf. schon in der Weise ausführen, dass man 3 Grm. desselben in einem ungef. 30 CC. fassenden Reagircylinder mit 15 bis 20 CC. Wasser durch ein paar Armschläge anschüttelt, nach dem Absitzen 10 Tropfen kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung einträpfelt und durch gelindes Bewegen in einem gewissen Grade Mischung bewirkt. Blosse weissliche Opalisirung erklärt das Präparat für gut (unter 3 Proc. Carbonat); baldige aber geringe Röthung für auf der Grenze stehend (3 bis 3,5 Proc.) und starke Röthung oder sogar sofortige bräunlichrothe Färbung für verwerflich, alles natürlich, falls das Präparat möglichst chlorfrei ist.

Hager empfiehlt das präparirte Quecksilberchlorür als das zuverlässigste Reagens für die Entdeckung von Carbonat im Natronbicarbonat.

Wenn man ungef. 0,5 Grm. des Chlorürs und 1 Grm. des Bicarbonats mit wenigem Wasser (etwa 1 bis 1,5 Grm.) in einer Proberöhre mischt und eine Minute lang gut durcheinanderschüttelt, so bleibt das Chlorür unverändert, verändert sich auch im Verlauf eines Tages nicht. Enthält das Bicarbonat 0,25 Proc. Carbonat, so nimmt das Quecksilberchlorür nach ungef. 20 Min. einen sehr schwachen graufarbigen Anflug an, den man am besten durch Vergleichung mit einem Blatt weissem Papier erkennt; bei 0,5 Proc. Carbonat tritt diese Veränderung schon nach ungef. 10 Min. ein, die graue Farbe wird aber später wenig intensiver. Bei 1 Proc. Carbonat stellt sich wenige Minuten nach dem Schütteln eine weisslich graue Farbe ein, welche allmählich intensiver wird. Das Grau tritt um so intensiver auf, je grösser der Gehalt an Carbonat ist. — Wenn eine Sorte Bicarbonat erst nach 10 bis 20 Min. das Quecksilberchlorür mit einem schwach graufarbigen Anfluge absitzen lässt, — welche Beschaffenheit in der That bei manchen Sorten des Handels gefunden wird — so glaubt der Verf., dass man dieselbe als pharmaceutisch reines Präparat annehmen könne; er bemerkt übrigens noch, dass die Probe, wenn sie mit vielem Wasser angestellt wird, sich ganz anders verhält, indem dadurch die Einwirkung des Natronsalzes auf das Quecksilberchlorür geschwächt wird.

Jodkalium im Bromkalium weisen Bobierre und Herberlin*) dadurch nach, dass sie einen gepulverten Krystall unter eine Glocke über auf einem Teller befindliches Bromwasser stellen. Bei Gegenwart von Jodkalium wird die Salzmasse braun. Sind nur Spuren von Jodkalium vorhanden, so dass die Färbung zweifelhaft erscheint, so tragen die Verff. das Salz in ein mit Benzol gefülltes Stöpselglas, worauf die Flüssigkeit eine rosarothe Farbe annimmt.

Zur Bestimmung von Jod und Brom in Salpeter- und in Kelpmutterlaugen versetzt Clark**) eine abgemessene Menge derselben tropfenweis mit einer Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure (erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in Schwefelsäure) und schüttelt nach jedem Zusatz mit einer ebenfalls abgemessenen Menge Schwefelkohlenstoffs. Ist alles Jod in dieser Weise in den Schwefel-

*) Journ. de pharm. et de chim. durch Archiv d. Pharm. Bd. 191, p. 249.

**) Chem. News. Bd. 21, p. 44.

kohlenstoff übergegangen, so vergleicht er den Grad der Färbung der Lösung mit dem einer solchen von bekanntem Jodgehalt etc. etc. Die vom Jod befreite wässerige Lösung behandelt er dann in ganz gleicher Weise mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff zur Bestimmung des Broms. In einem Meeting der Glasgow philosophical society, wo der Verf. seine Methode zuerst vortrug, bemerkte Stanford, dass dieselbe, soweit sie die Jodbestimmung anbetreffe, wohl für technische Analysen verwendbar sein möchte, weniger gut jedoch für die Bestimmung des Broms, und in der That möchte es schwierig sein, den Punct zu fixiren, an welchem alles Brom in Freiheit gesetzt und noch kein Chlorbrom gebildet worden ist.

R. R. Tatlock *) führt die Bestimmung von Brom und Jod im Kelp in der Weise aus, dass er 2000 Gran desselben mit Wasser auszieht, die Lösung möglichst genau mit Salzsäure neutralisirt, Chlorgas hineinleitet, bis sie eine bestimmt orangegelbe Farbe angenommen hat, und sodann mit dem vierten Theil ihres Volumens Schwefelkohlenstoff schüttelt. Ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit nicht geringer als das des Schwefelkohlenstoffs, so wird verdünnt, bis letzterer zu Boden sinkt, worauf er mit einem Heber abgezogen und mit Zinkspänen und dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt wird. Den dabei farblos gewordenen Schwefelkohlenstoff fügt der Verf. nebst einer Quantität Chlorwasser der Kelplauge wieder zu, und, falls dabei noch neue Mengen Jod und Brom frei werden, wird das ganze Verfahren wiederholt und zwar geschieht letzteres so oft, bis die ganze Menge der Halogene ausgezogen ist. Die Zinklösung, welche natürlich auch stets Chlorzink enthält, wird nun auf ein passendes Volumen abgedampft und in drei gleiche Theile getheilt. Der eine dieser Theile wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und das Gemenge von Chlor-, Brom- und Jodsilber in bekannter Weise bestimmt. Die zweite Portion der Zinklösung erhitzt der Verf. im Wasserbade, fügt dabei so lange Bromwasser hinzu, bis die entweichenden Dämpfe Stärkepapier nicht mehr blau färben und dampft alsdann die Flüssigkeit, nach Zusatz von noch ein wenig Bromwasser, zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung abermals zur Trockne verdampft, und dieses Verfahren noch zwei- oder dreimal wiederholt, um sicher zu sein, dass alle Bromwasserstoffsäure, welche in dem Bromwasser vielleicht enthalten war, entfernt ist. Hierauf fällt man abermals mit Silberlösung und wägt das

*) Chem. News. Bd. 20, p. 290.

erhaltene Gemenge von Brom- und Chlorsilber. Das für diese Operation erforderliche Bromwasser bereitet der Verf. durch Destillation von Bromkalium mit einer Lösung von weniger saurem chromsaurem Kali, als zu seiner Zersetzung nöthig ist, unter Zusatz von etwas Salzsäure. Den dritten Theil der Zinklösung behandelt er mit Chlorwasser statt mit Bromwasser, übrigens genau in derselben Weise. Aus dem Gewicht der drei Silberniederschläge, von denen der letzte reines Chlorsilber ist, lassen sich dann in bekannter Weise die vorhandenen Quantitäten von Brom und Jod berechnen.

Zur Prüfung des Olivenöls. Langlies *) hat über die Stärke der bei dem Hauchecorne'schen Verfahren **) zur Prüfung des Olivenöls auf seine Reinheit anzuwendenden Salpetersäure genauere Angaben gemacht. Es müssen dazu 3 Th. Salpetersäure von 40⁰ (B. ?) mit 1 Th. Wasser verdünnt werden. Erwärmt man 3 Grm. des Oels mit 1 Grm. dieses Reagens im Dampfbade, so wird das Gemisch, wenn das Oel rein war, klarer und nimmt eine hellgelbe Farbe an; war das Oel aber mit Samenöl verfälscht, so färbt sich das Gemisch roth. Ein Zusatz von 5 Proc. des letzteren zum Olivenöl gibt bereits eine charakteristische rothe Färbung, bei 10 Proc. ist sie vollkommen. Die Färbung hält 3 Tage an.

Zur Prüfung und Erkennung verschiedener flüchtiger Oele benutzt H. Hager ***) ein von ihm schon vor längeren Jahren zur Prüfung des Rosenöls auf Aechtheit empfohlenes Verfahren, welches darin besteht, in einen ungef. 1,3 CM. weiten Probircylinder 5 bis 6 Tropfen des flüchtigen Oels und 25 bis 30 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zu bringen und beide Flüssigkeiten durch Schütteln zu mischen, wobei entweder keine oder eine kaum fühlbare, oder eine starke, oder eine sehr heftige Erhitzung stattfindet, welche sich in allen Fällen selbst bis zur Dampfentwickelung steigert. Ferner ist die Mischung nicht immer von gleicher Farbe und bald trübe, bald klar, je nach der Art des flüchtigen Oels.

Nachdem die Mischung fast erkaltet ist, fügt man 8 bis 10 CC. 90 proc. Weingeist hinzu und schüttelt, den Cylinder mit dem Finger ver-

---

*) Pharm. Zeitg. durch polyt. Notizbl. Bd. 25, p. 192.

**) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 512.

***) Pharm. Centralhalle. Bd. 11, p. 169 u. 195.

schliessend, gehörig durcheinander, worauf entweder eine dunkele oder helle, oder verschiedenfarbige, oder eine klare oder trübe Mischung entsteht. Das, was sich im letzteren Falle in der Ruhe aus der Mischung absetzt, hat oft eine verschiedene Form oder Farbe, ist aber nicht in kaltem, etwas oder nicht oder ganz in kochend heissem Weingeist, leicht aber in Chloroform löslich.

Der Verf. beschreibt nun noch von einer grossen Anzahl flüchtiger Oele das Verhalten bei dem beschriebenen Prüfungsverfahren. Da dieser Theil der Arbeit jedoch einen Auszug nicht zulässt, so müssen wir bezüglich desselben auf die Originalabhandlung verweisen. Erwähnen wollen wir nur noch, dass der Verf. alle seine Versuche mit mindestens zwei in verschiedenen Jahrgängen oder aus verschiedenen, guten Bezugsquellen erhaltenen Proben, in einigen Fällen mit 3, 4, selbst mit 6 Proben angestellt hat, und dass er der Meinung ist, ehe die einzelnen Reactionen als specifische für gewisse Oele angesehen werden könnten, müssten sie noch einige Male mit Oelen anderer Ernten wiederholt werden. Nichts desto weniger seien die bis jetzt gewonnenen Resultate doch nicht ohne treffende Fingerzeige. So findet man die Angabe, dass viele andere theure Oele mit Sassafrasöl verfälscht würden, welche Verfälschung sich aber in den allermeisten Fällen sehr leicht nachweisen lasse, weil die Schwefelsäuremischung des Sassafrasöls, mit Weingeist verdünnt, so intensiv dunkel kirschroth gefärbt sei, dass ein derartiger Zusatz im Ol. Tanaceti bei 5 Proc., im Pfeffermünzöl und im Krausenmünzöl bei 2 Proc. erkannt werden könne.

Prüfung des Weinsteins auf einen Bleigehalt. Die Nachweisung der meist sehr geringen Mengen Blei, welche der käufliche Weinstein häufig enthält, mit Schwefelwasserstoff in der ammoniakalischen Lösung des Präparates lässt zwar, was die Sicherheit des Resultates betrifft, nichts zu wünschen übrig, sie ist dagegen ziemlich umständlich, weil in der Reaction ein Eisengehalt zu concurriren pflegt. H. Hager *) schlägt daher eine andere Methode dafür vor, mit welcher man noch $^1/_{10000}$ Blei neben Eisen im Weinstein in ziemlich kurzer Zeit erkennen kann. Dieselbe besteht darin, dass man 1 Grm. des gepulverten Weinsteins in der nöthigen Menge Ammon und ungef. ebenso viel Wasser auflöst, der Lösung noch etwa 0,5 Grm. Weinstein zusetzt und schüttelt, so dass eine

*) Pharm. Centralhalle. Bd. 11, p. 50.

Lösung des Ammonweinsteins gewonnen wird, welche etwas saures weinsaures Kali enthält. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali, worauf, wenn der Bleigehalt des Weinsteins so gering ist, wie oben angegeben, sogleich zwar keine Trübung entsteht, jedoch nach $^1/_2$ bis 1 Stunde Ruhe am Boden der klaren gelben Lösung ein gelber Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd gefunden wird. Bei $^1/_{5000}$ Bleigehalt stellt sich der Niederschlag schneller ein.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Eiweissstoff. Bechamp*) behauptet von Neuem Harnstoff bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Albumin erhalten zu haben. Sein Verfahren ist folgendes: 10 Grm. fett- und zuckerfreies Albumin werden mit 60 bis 75 Grm. übermangansaurem Kali und 100—300 CC. Wasser solange im Wasserbade erwärmt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist; die Lösung wird filtrirt und das Filtrat vorsichtig, ohne einen Ueberschuss zuzusetzen, mit Bleiessig gefällt. Das durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreite Filtrat versetzt man darauf mit Barytwasser und einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd solange noch ein Niederschlag entsteht. Man sammelt auf einem Filter, wäscht aus, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, versetzt das saure Filtrat mit kohlensaurem Baryt und verdunstet. Bei genügender Concentration sollen sich jetzt Krystalle von Harnstoff ausscheiden, die aus Weingeist umkrystallisirt werden. In der Lösung dieser Krystalle bewirkte Salpetersäure eine Fällung von den Formen des salpetersauren Harnstoffs und bei der Behandlung mit dem Millon'schen Reagens entwickelten sich Kohlensäure und Stickstoff, die bei einigen Versuchen aufgefangen und gemessen und deren relatives Verhältniss bestimmt wurde. — Reindarstellung des fraglichen Harnstoffs und Elementaranalyse desselben fehlen leider auch dieser Arbeit.

---

*) Compt. rend. Bd. 70, p. 866.

Eiweissstoffe des Harns. G. Edlefsen *) untersuchte 31 Fälle von Albuminurie und konnte in jedem Falle schon durch starkes Verdünnen des Harns mit Wasser eine zuweilen erst nach einigen Minuten deutliche Trübung hervorrufen, die durch Einleiten von Kohlensäure meistens verstärkt wurde, auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzlösung oder Essigsäure, oder Salzsäure, oder eines Tropfen Ammons wieder verschwand. Reagirte der Harn schwach sauer oder gar alkalisch, so genügt blosses Verdünnen mit Wasser nicht, sondern man muss noch einen Tropfen Essigsäure zusetzen oder Kohlensäure durchleiten, um die Trübung hervorzurufen. Nach den genannten Reactionen scheint die Anwesenheit von (Para-) Globulin unzweifelhaft, obgleich es dem Verf. nie gelang, durch den gefällten Körper Gerinnung einer fibrinogenhaltigen Flüssigkeit zu bewirken. Kalialbuminat konnte in dem vom Globulin befreiten Harn nicht nachgewiesen werden. Edlefsen weist ferner nach, dass das in einem Falle von Eiweissharn von Masing gefundene Paralbumin höchst wahrscheinlich Globulin gewesen sei.

Zur quantitativen Eiweissbestimmung im Harn. A. Stscherlakoff **) hat gemeinschaftlich mit Chomjakoff einige der Methoden zur quantitativen Bestimmung des Albumins im Urin, nämlich: 1) die Wägung des coagulirten Eiweisses, 2) die Bestimmung durch Circumpolarisation und 3) die Berechnung aus der Abnahme des spec. Gew. nach Lang, Haebler und Bornhardt ***) mit einander verglichen und zunächst gefunden, dass diese letztere Methode sehr ungenaue und in weiten Grenzen schwankende Resultate gibt. (Vergleiche meine Bemerkung, diese Zeitschr. Bd. 9., p. 149.) Auch die Wägungsmethode, welche gewöhnlich zur Controle anderer Bestimmungen benutzt wird, halten die Verf. für sehr unzuverlässig, weil nicht alles Eiweiss ausfällt und steht der in der Lösung bleibende Theil, welchen sie durch den Polarisationsapparat bestimmten, zum gefällten Eiweiss innerhalb gewisser Grenzen in einem bestimmten Verhältniss, so dass bei einem Eiweissgehalt von unter 0,5 %, wie sie fanden, 4—8 mal soviel Eiweiss gelöst blieb, als ausgefällt wurde; bei einem Eiweissgehalt von ungefähr 1 % das Verhältniss 1 : 1 und bei einem Gehalt von über 2 % nur etwa $^1/_3$ von allem Albumin in Lösung blieb. (Liess sich denn die in Lösung

---

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1870, p. 367.

**) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1870, p. 392.

***) Diese Zeitschr. Bd. 9., p. 149.

bleibende Menge auch durch Salpetersäure entdecken? Ich muss gestehen, dass mir bei richtiger Ausführung der Methode nie der Fall vorgekommen ist, dass Albumin in Lösung blieb; die Filtrate zeigten, mit Salpetersäure in der von mir in meiner Harnanalyse angegebenen Weise geprüft, nie die leiseste Spur einer Albuminreaction. N.)

Die Verff. halten sonach die Bestimmung durch Polarisation für die genaueste. (Bei einem geringen Gehalt an Albumin ist jedoch auch hier die Fehlerquelle nicht unbedeutend, ja bei einem Albumingehalt von nur 0,1 — 0,2 Proc., der sehr häufig vorkommt, ist die Methode geradezu unausführbar. N.)

Zur Bestimmung der Harnsäure. Nach den Untersuchungen von B. Naunyn und L. Riess*) reicht zur Bestimmung der Harnsäure im diabetischen Harn die gewöhnliche Methode (Fällung mit Salzsäure) nicht aus, da zuweilen auch nach künstlichem Zusatz von harnsauren Salzen zum Harn, die Fällung durch Salzsäure nicht bewirkt wurde. Die Harnsäure wurde daher mit essigsaurem Quecksilberoxyd ausgefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und in dem Filtrat die Harnsäure bestimmt. Controlversuche ergaben gute Resultate für diese Methode.

Auffindung von Chinin im Harn. Zur Prüfung des Urins auf Chinin bedient sich Binz**) einer Lösung von 2 Th. Jod, 1 Th. KJ und 40 Th. Wasser, die also einen Ueberschuss von ungelöst gebliebenem Jod enthält. Bei dem Anfertigen der Lösung soll man das Metalloïd nicht pulvern, weil sonst das gepulverte Jod in dem Harn sich anfänglich suspendirt und einen Niederschlag vortäuscht. Sodann hat man sich an bestimmte Quantitäten Harn, Schwefelsäure und Jodlösung zu halten. Setzt man nämlich zu einer relativ geringen Menge durchaus alkaloïdfreien Harns eine relativ grosse Menge von Jod, so erhält man stets einen dicken braunen Niederschlag. Verf. hat dieserhalb eine ziemliche Zahl Harnproben in Bezug auf dieses Verhalten geprüft, wobei sich folgendes ergab: Ist keinerlei Alkaloïd in dem Harn gelöst, so zeigt sich unter gewöhnlichen Umständen bei auffallendem Lichte nie eine Trübung, wenn zu 10 CC. Harn 1 Tropfen Schwefelsäure und dann 10 Tropfen ener Jodlösung zugesetzt werden. Harnstoff, Harnsäure und Zucker sind selbst in ganz wechselnden Mengen ohne erkennbaren Einfluss; Albumin

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1870, p. 567.

**) Neues Repert. d. Pharm. Bd. 19, p. 362.

gibt einen Niederschlag, der jedoch gleich flockig wird und bei Abwesenheit eines Alkaloïds eine klare Flüssigkeit zwischen den Flocken erkennen lässt. Sicher muss man sein, dass einige Stunden vor der Probe kein Kaffee genossen wurde, da selbst schwache Aufgüsse im Harn sich deutlich manifestiren. Das Theïn der Theeaufgüsse zeigt sich nach Binz nicht. — Das angegebene Reagens zeigt das Chinin in reinem Wasser noch bei $^1/_{80000}$ deutlich an, im Urin noch bei $^1/_{10000}$ — $^1/_{50000}$, was durch einen kastanienbraunen Niederschlag von Jodchinin geschieht, der bei grösserer Concentration, etwa 1 : 25000, das Präparat undurchsichtig macht, bei geringerer sich aber nur unter auffallendem Lichte constatiren lässt.

Quantitative Bestimmung des Chinins im Urin. Zur quantitativen Bestimmung des Chinins im Harn versetzt H. Thau*) denselben mit einer genügenden Menge von Magnesia usta und verdunstet unter fleissigem Umrühren zur Trockne. Der trockne Rückstand wird zerrieben, noch warm mit Aether ausgezogen und das ätherische Filtrat verdunstet. Das jetzt zurückbleibende Chinin nimmt man mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf und versetzt die Lösung mit einer abgemessenen Menge Jodlösung von bekanntem Gehalt im Ueberschuss. Nachdem man darauf das gebildete Jodchinin durch Filtriren getrennt hat, bestimmt man in dem Filtrat die Menge des überschüssigen Jods durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Durch Subtraction erhielt der Verf. dann, nachdem er durch besondere Versuche festgestellt, wie viele CC. der titrirten Jodlösung einer bestimmten Menge Chinin entsprachen, den Verlust an Jod und konnte daraus die Menge des Chinins berechnen. Der Verlust desselben bei der Harnanalyse, den Verf. zu 5 Proc. annimmt, wird besonders in Rechnung gebracht.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Störender Einfluss freier Buttersäure auf das Gelingen der Mitscherlich'schen Phosphorreaction. Roussin**) hat gefunden, dass zu

*) Schmidt's Jahrbücher. Bd. 147, p. 24.

**) Journ. de Chimie med. 1869, p. 419.

denjenigen Substanzen, welche die Mitscherlich'sche Phosphorreaction verhindern, auch freie Buttersäure gehört. In dem fraglichen Falle war die Buttersäure durch Gährung eines phosphorhaltigen mit Zucker und Butterbrod versetzten Milchkaffees entstanden. Das Leuchten blieb bei der Destillation aus und trat erst ein als Roussin die freie Säure durch Kalicarbonat sättigte.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Casselmann.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Didymiums. Das Atomgewicht des Didyms ist von C. Marignac*) und von R. Hermann**) ausgemittelt worden. Beide wählten dazu einerseits die Bestimmung des Gehaltes an Didymoxyd im schwefelsauren Salz durch Ausfällen mit oxalsaurem Ammon und Glühen des Niederschlags, sowie andererseits die des Chlorgehaltes im Chlordidymium. Ersterer fand 47,92, letzterer 47,48.

H. Zschiesche***) hat das Atomgewicht des Didyms ebenfalls mit Hülfe des schwefelsauren Salzes so genau, wie es nach den bisher bekannten unvollkommenen Methoden für Darstellung reiner Didymsalze eben möglich ist, zu bestimmen versucht und hat dabei dasselbe Verfahren wie bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Lanthans †) angewandt. Die Abscheidung des Didyms vom Cer und Lanthan geschah nach der im folgenden Artikel dargelegten Methode. Während Cer- und Lanthansalze sich danach rein erhalten lassen, fehlt bei dem Mangel charakteristischer Reactionen auf Lanthan die Garantie, dass das, was wir Didym nennen, völlig lanthanfrei sei. Verf. nahm das oxalsaure Salz für reines Didymsalz, welches aus einer stark sauren, cerfreien, Didym und Lanthan enthaltenden Lösung zuerst niederfiel. Dieser Niederschlag wurde geglüht, in Salpetersäure gelöst, wieder partiell gefällt, und diese Operation 20 Mal wiederholt. Das zuerst Niederfallende der letzten

*) Annal. de chim. et de phys. [III] Bd. 38, p. 148.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 82, p. 385.
***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 107, p. 65.
†) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 110.

Operation wurde nach dem Glühen in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft, die überschüssige Säure durch Glühen entfernt, das erhaltene neutrale Salz in Wasser gelöst, filtrirt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade zum Auskrystallisiren gebracht. Das so erhaltene Salz bildet mehr oder weniger manganrothe Krystalle, deren Farbenintensität mit ihrer Grösse zunimmt. Dasselbe enthielt 3 At. Krystallwasser, während Hermann, Marignac und Rammelsberg angeben, dass das schwefelsaure Didymoxyd $^8/_3$ At. Wasser enthalte, was entweder auf einem Irrthum beruht oder darauf hinweist, dass es mehrere schwefelsaure Salze gibt. Verf. fand bei der Analyse des Sulfats in verschiedenen Proben für das Atomgewicht des Didyms folgende Zahlen:

54,585
54,720
55,340
55,928
56,080.

Er nimmt dabei an, dass die Proben, welche das niedrigste Atomgewicht angaben, noch lanthanhaltig gewesen seien und zieht überhaupt keinen anderen Schluss als, dass das wahre Atomgewicht des Didyms den höchsten der gefundenen Zahlen am nächsten liegen wird.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Lanthans. Zur Vervollständigung unserer früheren Mittheilungen*) über die von H. Zschiesche neu vorgenommene Bestimmung des Atomgewichtes des Lanthans berichten wir hier noch über die jetzt vom Verf. veröffentlichte**) Methode, nach welcher er das schwefelsaure Lanthanoxyd dargestellt hat.

Auf's Feinste geschlämmter Cerit wurde mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt, worauf nach einigem Stehen eine heftige Einwirkung unter bedeutender Volumenvermehrung und unter theilweisem Verdampfen der angewandten Säure eintrat und die vorher braune Masse sich in ein weisses lockeres Pulver verwandelte. Letzteres wurde durch mässiges Erwärmen von der überschüssigen Säure befreit, fein pulverisirt und unter fortdauerndem Umrühren in kleinen Portionen zu einer grossen Menge Eiswasser gesetzt. Die schwefelsauren Salze lösen sich alsdann reichlich, setzt man aber eine zu grosse Menge Salz auf einmal hinzu, so erstarrt dasselbe ganz wie Gyps zu einer schwerlöslichen Masse. Es

*) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 110.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 107, p. 65.

wird dabei viel Wärme frei. Die so erhaltene gesättigte Lösung wurde, nachdem sie filtrirt war, mit einem anhaltenden Strome von Schwefelwasserstoff behandelt, um die den Cerit begleitenden Metalle, Wismuth, Kupfer etc., abzuscheiden. Nach erfolgter Fällung wurde die filtrirte Lösung im Wasserbade erhitzt, wobei sich die schwefelsauren Salze so reichlich ausschieden, dass die ganze Masse erstarrte. Die Mutterlauge wurde durch Auswaschen mit kochendem Wasser entfernt und nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure durch Oxalsäure ausgefällt.

Die schwefelsauren Salze kochte der Verfasser mit ziemlich starker Salpetersäure und Mennige, von welcher letzterer aber nur soviel genommen wurde, dass sämmtliche Schwefelsäure an Bleioxyd gebunden werden konnte. Ein Ueberschuss von Mennige erschwert das Verfahren durch eine zu grosse Menge in Lösung übergehenden salpetersauren Bleioxyds. Schon in der Kälte, weit mehr noch beim Kochen nimmt die Flüssigkeit eine tief pomeranzenrothe Färbung an, schwefelsaures Bleioxyd scheidet sich aus, salpetersaures Ceroxyduloxyd, nebst den betreffenden Didym- und Lanthansalzen, natürlich aber auch salpetersaures Bleioxyd gehen in Lösung, und auch schwefelsaures Bleioxyd, welches in der Flüssigkeit nicht unbeträchtlich löslich ist. Nachdem das Kochen einige Zeit lang fortgesetzt worden ist, bringt man die Masse in ein grosses Becherglas, fügt noch verdünnte Schwefelsäure hinzu, giesst die Flüssigkeit von dem schwefelsauren Bleioxyd ab, nachdem sich letzteres abgesetzt hat, dampft sie zuerst über freiem Feuer und, wenn sie zu stossen beginnt, im Wasserbade zur dicken Syrupsconsistenz ein und giesst den Syrup unter Umrühren in viel Wasser, worin sich der grösste Theil des Cers als basisch salpetersaures Salz ausscheidet und nur ein kleiner Theil mit den salpetersauren Salzen von Didym und Lanthan in Lösung bleibt.

Letztere Lösung dampfte der Verf. zur Entfernung der überschüssigen Säure ein, löste in Wasser, fällte mit Oxalsäure und glühte den Niederschlag. Die so erhaltenen cerarmen Oxyde lieferten dann beim Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure (1:100), unter Hinterlassung von Ceroxydoxydul (was aber selbst, wenn die Behandlung mit der Säure sehr anhaltend fortgesetzt wird, nie didymfrei ist), reine salpetersaure Salze von Didym und Lanthan, welche zuerst durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und hierauf zur Trennung der beiden Metalle durch partielle Fällung mit Oxalsäure benutzt wurden. Der Verf. versetzte die Lösung zuerst so lange mit Oxalsäure, bis die über dem entstehenden Niederschlage stehende Flüssigkeit keine Didymlinien mehr im Spectroskop

zeigte. Das Filtrat gab dann auf's Neue mit Oxalsäure versetzt noch einen Niederschlag, welcher nach dem Glühen eine wesentlich hellere Farbe als der zuerst entstandene besass und nach dem Auflösen in Salpetersäure, da die Lösung concentrirter war als die frühere, wiederum Didymstreifen zeigte. Es ward die Fällung mit Oxalsäure wieder vorgenommen und die angegebene Operation so lange wiederholt, bis endlich nach Aufopferung einer grossen Menge von Oxalsäure ein oxalsaures Lanthanoxyd erhalten wurde, welches beim Glühen ein fast weisses (lachsfarbenes), selbst in concentrirten Lösungen nicht eine Spur mehr von Gladstone'schen Linien zeigendes Oxyd lieferte. Da das oxalsaure Lanthanoxyd in Salpetersäure leichter löslich ist als das oxalsaure Didymoxyd, so geschah die Trennung in ziemlich scharf salpetersaurer Lösung. — Das Salz wurde durch heftiges Glühen im Platintiegel mittelst der Gebläselampe in Oxyd verwandelt, welches zur Darstellung des schwefelsauren Salzes für die Atomgewichtsbestimmung diente.

Marignac*) hat an den zu diesem Zweck von dem Verf. ausgeführten Versuchen die Ausstellung gemacht, dass der Umstand ausser Berücksichtigung geblieben sei, dass die Platintiegel bei anhaltendem Glühen Gewichtsverluste erleiden, sowie dass keine Vorsichtsmaassregeln gegen ein Verstäuben der Substanz beim Glühen getroffen gewesen seien. Zschiesche bemerkt hiergegen nun, dass, obwohl er es nicht ausdrücklich erwähnt habe, dem ersteren Umstande in der That Rechnung getragen worden sei, indem stets nach vollendeter Operation das Gewicht des Tiegels von Neuem bestimmt wurde. Der jedesmalige Verlust schwankte zwischen 0,0005 und 0,002 Grm. Ferner bezweifelt er, dass ein Verstäuben stattgefunden haben könne, weil die Substanz nach dem Glühen in derselben Weise am Boden des Tiegels lag, wie sie hineingebracht worden war und die Wände des Tiegels niemals bestäubt waren. Der Deckel lag während des Glühens stets lose auf.

*) Bibl. univ. Arch. des scienc. phys. et nat. Bd. 128, p. 315.

Sachregister.

Autorenregister.

½ nat. Größe

Fig. 1.

Fig. 2.

Lith. Anst. v. F. Wirtz Darmstadt.

C. W. Kreidels Verlag, Wiesbaden

Luft

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

ZEHNTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND 8 LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1871.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Casselmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von W. Casselmann.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

IV. Specielle analytische Methoden. Von W. Casselmann und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche. Von W. Casselmann.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden. Von C. Neubauer.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von C. Neubauer.

V. Atomgewichte der Elemente. Von **W. Casselmann.**

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Ueber die quantitative Bestimmung des Gerbstoffsgehalts der Eichenrinde.

Von

C. Neubauer.

Nach vielen Vorversuchen und einer Reihe, nach den verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden vergleichend ausgeführten, Gerbstoffbestimmungen entschied ich mich, zu den mir von Königlicher Regierung in Wiesbaden in Auftrag gegebenen Analysen verschiedener Eichenrinden, die theils im Safte, theils nach vorheriger Behandlung mit Dampf nach dem Maistre'schen Verfahren geschält wurden, für die von mir ein wenig modificirte Methode von Loewenthal, welche bekanntlich darauf beruht, dass Gerbstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Indigo durch übermangansaures Kali derart zerstört wird, dass mit dem letzten Verschwinden der blauen Farbe auch die letzte Spur des vorhandenen Gerbstoffs zersetzt ist. Ich habe mich durch eine grosse Reihe vergleichender Versuche, wie früher auch schon Gauhe, Hallwachs, Cech*) u. A. überzeugt, dass diese Methode, richtig ausgeführt, constante und zuverlässige Resultate liefert. Der diesem Verfahren häufig gemachte Vorwurf, dass auch andere Bestandtheile der Eichenrinde durch Chamäleon ebenfalls zerstört werden, lässt sich nach meinen Erfahrungen, wenigstens zum grössten Theil, dadurch beseitigen, dass reine Thierkohle aus wässerigen Lösungen den Gerbstoff vollständig fällt, und somit der Einfluss der übrigen Bestandtheile der Eichenrinde, mit Ausnahme der geringen Menge von Farbstoff und etwa vorhandener Gallussäure, durch eine zweite Titrirung der durch Behandlung mit Kohle vom Gerbstoff befreiten Lösung gefunden und entsprechend in Rechnung gebracht werden kann.

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 122, Bd. 5, p. 231, Bd. 7, p. 130.

I. Erfordernisse der Methode.

1) Indigocarminlösung. Je 30 Grm. reinen, teigförmigen Indigocarmin löst man durch Schütteln mit kaltem destillirtem Wasser zu einem Liter, filtrirt die Lösung, füllt sie in Medicinflaschen von 240 Grm. Inhalt und erwärmt diese nach sorgfältigem Verschluss etwa 1 Stunde lang im Wasserbade bis auf 70° C. Auf diese Weise wird die Indigolösung, in welcher sich im anderen Falle ausserordentlich leicht Pilzmycelien bilden und entwickeln, für alle Zeiten haltbar. Zu bemerken ist jedoch, dass zu diesen Bestimmungen nur absolut reiner, namentlich von Indigoroth möglichst freier Indigocarmin brauchbar ist. 20 CC. dieser Lösung müssen zu $^3/_4$ Liter verdünnt und nach Zusatz von 10 CC. verdünnter Schwefelsäure mit Chamäleon titrirt aus der schliesslich eintretenden grünlichen Nüance in ein reines Goldgelb umschlagen. Erfolgt dieser Uebergang nicht mit Schärfe, stellen sich röthliche oder gar bräunliche Nüancen ein, so ist der Endpunkt der Oxydation nicht mit Schärfe zu treffen und der Indigocarmin, wie so mancher des Handels, zu diesen Bestimmungen absolut unbrauchbar. Zur Erzielung zuverlässiger Resultate ist die Reinheit des Indigocarmins unumgänglich nothwendig.

2) Tanninlösung. Chemisch reines Tannin wird bei 100° C. getrocknet und davon 2 Grm. zum Liter gelöst. Die möglichste Reinheit des Tannins ist ebenfalls zur Erzielung genauer Resultate absolut nothwendig und die so höchst abweichenden Angaben über den Gehalt der Eichenrinden an Gerbstoff, rühren zum grossen Theil sicher mit daher, dass das von den verschiedenen Analytikern zur Titerstellung benutzte Tannin nicht den genügenden Grad der Reinheit besass. — Von der Reinheit des käuflichen Tannins überzeugt man sich am einfachsten und schnellsten nach der bekannten Methode zur Bestimmung des Gerbstoffs von Hammer. Das von mir benutzte, schön weisse Tannin war von Trommsdorff bezogen und wurde in folgender Weise geprüft:

a. 3,616 Grm. bei 100° C. getrocknetes Tannin wurden zu 250 CC. Wasser gelöst, das spec. Gew. dieser Lösung bei 15° C. mit einem grossen Picnometer auf feiner Wage bestimmt und zu 1,0062 gefunden. Einem spec. Gew. von 1,0062 entspricht nach Hammer's Tabelle (siehe Fresenius, quant. Analyse, 5. Aufl., p. 841) ein Gerbstoffgehalt von 1,55 Proc.

150 CC. dieser Lösung wurden mit 10 Grm. gründlich eingeweichter und darauf ausgepresster, feingeraspelter Blösse durch längeres Digeriren von dem Gerbstoff befreit, filtrirt und das spec. Gew. des Filtrats bestimmt; es betrug 1,0005, dem ein Gerbstoffgehalt von 0,12 Proc. ent-

spricht. In 100 CC. der Lösung waren mithin (1,55—0,12) = 1,43 Grm. Gerbstoff; in 250 CC. also 3,575 Grm., woraus sich der Gerbstoffgehalt des angewandten Tannins zu 98,86 Proc. berechnet.

b. Zu einem zweiten Versuche wurden 4,4263 Grm. Tannin zu 250 CC. gelöst und folgende Zahlen erhalten:

Spec. Gew. der Lösung vor dem Behandeln mit Blösse = 1,0074, entsprechend 1,85 Proc. Gerbstoff.

Spec. Gew. nach dem Behandeln mit Blösse gefunden zu 1,0004, entsprechend 0,1 Proc. Gerbstoff.

Es enthalten mithin 100 CC. der ursprünglichen Lösung (1,85 — 0,10) = 1,75 Grm. Gerbstoff; 250 CC. enthalten also 4,375 Grm., woraus sich ein Gerbstoffgehalt des angewandten Tannins zu 98,84 Proc. berechnet.

Nachdem das Tannin aus der Lösung durch Blösse herausgefällt war, gab Leimlösung in dem Filtrat keine Spur einer Fällung, dagegen entstand auf Zusatz von Eisenchlorid und essigsaurem Natron eine violette Färbung, welche also unzweifelhaft einen geringen Gehalt an Gallussäure anzeigte. — Auch die Tanninlösung ist im höchsten Grade zum Schimmeln geneigt, erwärmt man dieselbe jedoch in kleinen, möglichst gefüllten, 15 Grm. fassenden Gläschen längere Zeit im Wasserbade auf 70° C., so bleibt sie beim Aufbewahren, was am besten liegend geschieht, farblos und hält ihren Titer für lange Zeit.

3) Chamäleonlösung. Dieselbe muss eine solche Concentration besitzen, dass 20 CC. der Indigolösung etwa 12—14 CC. bedürfen und zur Zerstörung des Tannins in 10 CC. der 0,2 Proc. enthaltenden Lösung 9—10 CC. erforderlich sind, mithin 1 CC. der Chamäleonlösung 0,0020 — 0,0022 Grm. Tannin anzeigt. — Eine solche Lösung erhält man durch Auflösen von 10 Grm. reinem, krystallisirtem, trocknem übermangansaurem Kali in 6 Liter Wasser.

4) Zehntel-Normal-Oxalsäurelösung. Zur Titerstellung der Chamäleonlösung kann man auch, im Falle kein genügend reines Tannin zur Hand ist, eine $^1/_{10}$ normale Oxalsäurelösung benutzen, die also in je 10 CC. 0,063 Grm. Oxalsäure enthält. Bei meinen vergleichenden Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

a. 10 CC. Tanninlösung, = 0,02 Grm. Tannin, wurden nach Zusatz von 20 CC. Indigolösung mit Chämaleon titrirt und verlangten im Mittel von 4 Bestimmungen 7,1 CC. Chamäleon. 1 CC. der letzteren entsprach mithin 0,002817 Grm. Tannin. 10 CC. $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung

bedurften von derselben Chamäleonlösung 14,6 CC. Mithin entsprechen nach diesem Versuch 0,063 Grm. Oxalsäure = 0,041182 Grm. Tannin. In einem zweiten Versuch wurden für 0,063 Grm.

Oxalsäure . . . . 0,041984 « « ,
in einem dritten Versuch . . . . 0,041616 « « ,

im Mittel also für 0,063 Grm. Oxalsäure = 0,04157 Grm. Tannin gefunden.

Nehmen wir nach Strecker das Molecül des Tannins zu $\mathrm{C}_{27}\mathrm{H}_{22}\mathrm{O}_{17} = 618$ an, so entsprechen nach obigen Bestimmungen 15 Molec. krystallisirte Oxalsäure, $\left\{\begin{array}{c}\mathrm{C}_2\ \mathrm{O}_2 \\ \| \\ \mathrm{H}_2\ \mathrm{O}_2\end{array}\right\} 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} = 126$, genau 2 Molec. Tannin. 63 Grm. entsprechen hiernach berechnet 41,2 Grm. Tannin, während die obigen Versuche 41,57 Grm. im Mittel ergaben.

Aber auch die $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung ist, wie ich gefunden, auf die Dauer nicht haltbar. Es stellen sich auch in dieser nach einiger Zeit Pilzvegetationen ein und der Titer nimmt nach und nach erheblich ab. *) Durch längeres Erwärmen der in gut verschlossenen Glasflaschen befindlichen Lösung auf 70° C. im Wasserbade, kann jedoch auch diese für lange Zeit haltbar gemacht werden.

5) Reine Thierkohle. Feingepulverte Knochenkohle wird mit Salzsäure vollständig ausgezogen und darauf durch Decantation mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen. Man bewahrt die so gereinigte Kohle unter Wasser auf.

6) Verdünnte reine Schwefelsäure.

II. Titerstellung.

20 CC. der Indigocarminlösung verdünnt man mit $^3/_4$ Liter Wasser, setzt 10 CC. verdünnte Schwefelsäure hinzu, stellt das Glas in einen tiefen, recht weissen Porzellanteller und lässt darauf unter stetigem, starkem Umrühren die Chamäleonlösung langsam tropfenweise zufliessen. Die tief blaue Lösung geht nach und nach in dunkelgrün über, wird bald hellgrün und schliesslich tritt ein gelbgrünlicher Farbenton ein, aus welchem der nächste Tropfen der Chamäleonlösung den letzten grünlichen Schimmer zum Verschwinden bringt, so dass ein reines, glänzendes Goldgelb eintritt. In den letzten Stadien des Titrirens ist es namentlich sehr nothwendig,

*) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 392.

die Chamäleonlösung in einzelnen sich langsam folgenden Tropfen zuzusetzen, denn im anderen Falle geht man leicht über die Endreaction hinaus, da einige Tropfen überschüssig zugesetzter Chamäleonlösung in der gelben Flüssigkeit nicht mit Sicherheit entdeckt werden können. Bei gutem Indigo, und solcher ist überhaupt nur zu gebrauchen, schwindet der letzte grünliche Schimmer der Lösung plötzlich und macht einer rein gelben Nüance Platz, womit die Beendigung des Versuchs angezeigt wird. Man findet so die Beziehungen zwischen Indigolösung und Chamäleon. — Nun folgt die Titerstellung mit der Tanninlösung. 20 CC. Indigocarmin und 10 CC. der Tanninlösung werden mit 10 CC. Schwefelsäure und $^3/_4$ Liter Wasser versetzt und darauf genau, wie oben angegeben, mit Chamäleon bis zur rein gelben Farbe titrirt. Von der verbrauchten Anzahl CC. der Chamäleonlösung zieht man die Menge ab, welche die 20 CC Indigolösung bedurften, und findet so die für 10 CC. Tanninlösung = 0,02 Grm. Tannin erforderliche Menge, woraus sich durch Division der Wirkungswerth der Chamäleonlösung ergibt. Zur Controle und Bestätigung wird der Versuch mehrmals wiederholt und bemerke ich nur, dass die Indigolösung immer eine solche Concentration haben muss, dass 20 CC. derselben allerwenigstens eine gleiche Menge Chamäleon wie 10 CC. Tanninlösung, oder sicherer noch die Hälfte mehr wie diese, verlangen.

III. Titrirung eines Eichenrindenauszugs.

Die Titrirung eines Eichenrindenauszugs führt man in derselben Weise aus, wie es oben bei der Titerstellung der Chamäleonlösung angegeben ist. Hat man aus 20 Grm. Eichenrindenpulver 1 Liter Auszug hergestellt, so nimmt man von diesem, je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt, 10—20 CC., verdünnt mit 750 CC. Wasser, setzt 20 CC. Indigolösung und 10 CC. Schwefelsäure zu und titrirt mit der Chamäleonlösung genau in der oben angegebenen Weise. Man wird sich bald überzeugen, dass bei einiger Uebung die Resultate wiederholter Titrirungen bis auf sehr kleine Differenzen übereinstimmen. — Mit Recht kann man diesem Verfahren den Vorwurf machen, dass doch ein Eichenrindenauszug keine reine Gerbstofflösung sei, und dass die in den Eichenrinden vorkommende Gerbsäure, welche R. Wagner *) als die physiologische bezeichnet, nicht identisch sei mit der pathologischen, dem Tannin der Galläpfel, auf welches man ja die erhaltenen Resultate bezieht. Auf den letzt-

*) Diese Zeitschr. Bd. 5, p. 1.

genannten Einwurf werde ich später zurückkommen, was aber den ersten betrifft, so ist es unzweifelhaft, dass in den Eichenrinden neben dem Gerbstoff sicherlich eine ganze Reihe organischer Stoffe sich findet, die ebenfalls durch Chamäleon zerstörbar sind und deren Anwesenheit also die Resultate der Methode nothwendig beeinträchtigen muss. Schon Cech*) hat diesen Punkt nicht unberührt gelassen, aber direct zu diesem Zweck angestellte Versuche haben bewiesen, dass die Einwirkung des Chamäleons auf die übrigen Bestandtheile der Eichenrinde doch nur sehr unbedeutend ist. Verdünnte Lösungen, welche 0,5 — 1 Proc. Essigsäure, Citronensäure, Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Zucker, Dextrin, Gummi, Fette, Caffeïn, Harnstoff etc. enthalten, werden von Chamäleon nach Cech's Versuchen gar nicht, in concentrirterem Zustande aber erst nach längerer Einwirkung oxydirt. Will man also jede Einwirkung der extractiven Materien auf den wahren Titer des Chamäleons abschwächen, so braucht man nach Cech's Vorschlag das Decoct nur gehörig zu verdünnen. Vergleiche auch Monier, Jahresbericht der Chemie etc. 1858, p. 629 u. 585.

Nachdem Löwe**) in dem Auszug der Eichenrinden einen Gehalt von Pectinsäure nachgewiesen, studirte Büchner***) auch das Verhalten dieses Körpers gegen Chamäleon. Büchner fällte zur Darstellung der Pectinsäure den möglichst concentrirten wässerigen Auszug der Eichenrinde mit starkem Alkohol. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Weingeist und Pressen zwischen Leinwand wieder in wenig destillirtem Wasser gelöst, wieder mit Weingeist gefällt und diese Operation noch viermal wiederholt. Die so erhaltene noch immer braun gefärbte Gallerte löste sich in Wasser mit bräunlicher Farbe leicht auf, und die wässerige Lösung erzeugte auf Zusatz von essigsaurem Eisenoxyd keine schwarze tintenartige Fällung, sondern einen dunkelbraunen Niederschlag. Rein war also die erhaltene Pectinsäure keinenfalls, denn in reinem Zustande ist die Gallerte farblos und löst sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Nichtsdestoweniger benutzte Büchner dennoch diese braun gefärbte Pectinsäure zu seinen Versuchen, obgleich es klar auf der Hand lag, dass sie in diesem braunen unreinen Zustande mehr Chamäleon zur Oxydation als in farblos reinem verlangen musste. Die von Büchner erhaltenen, am a. O. mitgetheilten Resultate konnten

*) A. a. O. p. 134.

**) Diese Zeitschr. Bd. 4, p. 366.

***) Dingler's polyt. Journ. Bd. 184, p. 345.

daher für mich nicht maassgebend sein und schritt ich dazu, das Verhalten der in den Eichenrinden vorkommenden Pectinsäure zu Chamäleon selbst einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Ich überzeugte mich sehr bald, dass durch noch so oft wiederholtes Fällen mit Alkohol die Pectingallerte ebensowenig farblos als absolut frei von Gerbstoff erhalten werden kann, beides lässt sich aber mit grösster Leichtigkeit durch Behandlung der wässerigen Lösung mit reiner Thierkohle erreichen, die nicht allein Farbstoffe fällt, sondern auch ganz erhebliche Mengen von Gerbstoff aus wässerigen Lösungen bis zur letzten Spur vollständig entfernt. Hierauf gründete ich die Darstellung einer reinen Pectingallerte. Es wurden zu diesem Zweck 700 CC. einer Eichenrindenabkochung (20 Grm. Rindenpulver zum Liter) eingedampft und die concentrirte Lösung nach dem Erkalten mit Alkohol gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen, in ziemlich viel Wasser gelöst, die Lösung mit einer genügenden Menge von reiner Thierkohle behandelt, filtrirt, das Filtrat im Wasserbade stark concentrirt und die nochmals filtrirte Lösung wieder mit starkem Alkohol gefällt. Der farblose auf einem Filter gesammelte, mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag löste sich in Wasser zu einer farblosen Lösung, dieselbe wurde durch längeres Kochen von dem zurückgebliebenen Alkohol befreit und schliesslich auf 100 CC. verdünnt. In dieser Lösung bewirkte essigsaures Eisenoxyd ebensowenig wie eine Mischung von essigsaurem Natron und Eisenchlorid einen dunkelbraunen Niederschlag, wie ihn Büchner in seiner unreinen Pectinlösung erhielt.

10 CC. dieser Lösung enthielten mithin den Pectingehalt von 1,4 Grm. Eichenrinde.

Es wurden nun folgende Bestimmungen gemacht:

20 CC. Indigolösung = 11,9 Chamäleon } bedurften zusammen
10 CC. Pectinlösung . . . . . . } 12,15 CC. Chamäleon
— 11,90 für den Indigo
also 10 CC. Pectinlösung = 0,25 CC. Chamäleon.

20 CC. Indigolösung }
20 CC. Pectinlösung } = 12,4 CC. Chamäleon
— 11,9 CC.
für 20 CC. Pectinlösung = 0,5 CC. Chamäleon.

20 CC. Indigolösung }
30 CC. Pectinlösung } = 12,6 CC. Chamäleon
— 11,9 CC.
für 30 CC. Pectinlösung = 0,7 CC. Chamäleon.

Im Durchschnitt bedurfte also der Pectingehalt von 1,4 Grm. Eichenrinde 0,24 CC. Chamäleonlösung.

Da nun 1 CC. meiner Chamäleonlösung 0,001388 Grm. Tannin entsprach, so entsprechen 0,24 CC. Chamäleon 0,000333 Grm. Tannin. Auf 100 Grm. Rinde berechnet sich mithin 0,024 Proc. Tannin, welche auf Kosten des vorhandenen Pectins kommen.

Zur weiteren Bestätigung führte ich noch folgende Bestimmung aus:

10 CC. Tanninlösung (2 Grm. pro Liter)
10 CC. Pectinlösung
40 CC. Indigolösung
} bedurften 38,5 und 38,4 CC. Chamäleon.

Im Mittel also	38,45 CC.	Chamäleon
davon ab für 40 CC. Indigo	— 23,80 CC.	„
bleibt für Tannin und Pectin	14,65 CC.	Chamäleon.

20 CC. der Tanninlösung allein verlangen 14,4 CC. Chamäleon, mithin kommen (14,65 — 14,4) = 0,25 CC. Chamäleon für den Pectingehalt von 1,4 Grm. Rinde, welches mit der oben gefundenen Zahl genügend übereinstimmt.

14,65 CC. Chamäleon entsprechen (14,65 × 0,001388) 0,02033 Grm. Tannin, die also anstatt 0,02 wiedergefunden wurden.

Der Pectingehalt von 1,4 Grm. Rinde liess also in unserer Bestimmung 101,65 Proc. Tannin anstatt 100 Proc. finden.

Allein wie dem auch sei, reine Thierkohle fällt den Pectingehalt einer Eichenrinden-Abkochung nicht, wovon man sich leicht überzeugen kann. Behandelt man je 10 CC. einer Abkochung von 20 Grm. Rinde zum Liter mit soviel reiner Thierkohle bis das Filtrat nach Zusatz von essigsaurem Natron und einer Spur Eisenchlorid keine Andeutung einer Gerbstoffreaction mehr gibt, so fällt das mehrfache Volum starken Alkohols aus dieser Flüssigkeit vollständig farbloses Pectin, welches sich in der Ruhe bald in grösseren Flocken ausscheidet. Wir besitzen demnach in der Thierkohle ein vortreffliches Mittel, den störenden Einfluss der Pectinsäure, sowie mancher anderer in den Eichenrinden neben dem Gerbstoff vorkommenden Stoffe, zu beseitigen.

Hiernach führt man die Titrirung der Eichenrindenauszüge wie folgt aus:

10—20 CC. titrirt man, nach Zusatz von Indigolösung und Schwefelsäure, genau so wie oben beschrieben. Darauf misst man 2mal je 10 bis 20 CC. des Auszugs ab, versetzt jede für sich mit einer gleichen abge-

messenen Menge der in Wasser suspendirten Thierkohle, schüttelt um, lässt wenige Augenblicke stehen und filtrirt die eine Probe ab. Gibt das Filtrat, nach Zusatz von essigsaurem Natron mit einer verdünnten Eisenchloridlösung vorsichtig geprüft, nicht mehr die leiseste Reaction auf Gerbstoff, so bringt man die zweite Probe auf ein anderes Filter, lässt ablaufen, wäscht aus, verdünnt das Filtrat entsprechend, setzt Indigolösung und Schwefelsäure zu und titrirt mit Chamäleon wie gewöhnlich. Die só gefundenen CC. Chamäleonlösung, nach Abzug der für den Indigo erforderlichen, bringt man von den bei der ersten Titrirung gefundenen in Abzug und berechnet den Rest auf Gerbstoff.

Pectinsäure und andere Stoffe, die von Chamäleon zersetzt werden, bleiben bei der Behandlung mit Kohle in Lösung, die für sie erforderliche Menge Chamäleon wird besonders bestimmt und kann also in Rechnung gebracht werden. — Hat man 20 Grm. Rinde zu einem Liter ausgezogen, so verlangen 10 CC. des Auszugs nach der Behandlung mit Kohle etwa 0,2 — 0,25 CC. einer Chamäleonlösung, von der 1 CC. = 0,00235 Grm. Tannin entspricht.

Es soll nun keineswegs behauptet werden, dass nicht in dem Eichenrindenauszug auch Stoffe vorkommen können oder vorkommen, die durch Chamäleon oxydirbar sind und ebenso wie der Gerbstoff durch Kohle entfernt werden. Zu solchen Körpern, durch deren Anwesenheit der Gerbstoffgehalt nach der beschriebenen Methode unfehlbar zu hoch ausfallen müsste, gehört die Gallussäure, deren Anwesenheit in den Eichenrinden noch von Vielen angenommen wird. Neubrand eröffnet seine im Jahre 1869 erschienene Schrift «Die Gerbrinde etc.» mit einer Analyse der Eichenrinde von Gerber, nach welcher dieselbe 1,59 Proc. Gallussäure enthalten soll, obgleich Stenhouse*) schon im Jahre 1843 die Abwesenheit der Gallussäure in der Eichenrinde, sowie die Verschiedenheit der Gallusgerbsäure (Tannin) und Eichengerbsäure dargethan hatte. Es gelang Stenhouse selbst bei der Verarbeitung von 6—8 Pfd. Eichenrinde nicht, Gallussäure nachzuweisen, während dieses im Sumach, Valonia, Dividivi etc. mit Leichtigkeit und absoluter Sicherheit der Fall war.

Auf die Verschiedenheiten der beiden Gerbsäuren in ihrem Verhalten zu Chamäleon etc. komme ich weiter unten zurück.

---

*) Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. 45, p. 1.

IV. Prüfung der Methode.

Nachdem Gauhe und Hallwachs schon früher den Beweis geliefert hatten, dass die Indigolösung, wie Loewenthal angibt, bei einem gewissen Grade der Verdünnung angelangt, bei weiterer Verdünnung stets eine constante Menge von Chamäleon zur Oxydation erfordert, trat zunächst die Frage in den Vordergrund: «Geben auch verschiedene Mengen von Gerbstoff bei gleichen Mengen Indigo mit Chamäleon titrirt zuverlässige Resultate?» oder mit anderen Worten: «Ist die Zersetzung des Gerbstoffs bei verschiedenen Concentrationen und Mischungen constant?»

Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche angestellt:

20 CC. der Indigolösung bedurften 11,3 CC. Chamäleon.
Chamäleonlösung: 10 Grm. krystallisirtes Salz zu 6 Liter.
Tanninlösung: 2 Grm. bei 100° getrocknet zum Liter.

1) 10 CC. Tanninlösung
20 CC. Indigolösung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure
} bedurften 19,9 / 19,7 CC. Chamäleon. Im Mittel 19,8 CC.

Davon ab für 20 CC. Indigo — 11,3 CC.

Bleibt für 10 CC. Tanninlösung = 8,5 CC.

2) 5 CC. Tanninlösung
20 CC. Indigolösung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure
} bedurften 15,5 / 15,6 / 15,6 CC. Chamäleon. Im Mittel 15,57 CC.

Davon ab für 20 CC. Indigo — 11,30 CC.

Bleibt für 5 CC. Tanninlösung = 4,27 CC.,

also für 10 CC. Tanninlösung 8,54 CC. anstatt 8,5 CC. wie im ersten Versuch.

Mit anderer Chamäleon- und Indigolösung:

20 CC. Indigolösung bedurften 11,9 CC. Chamäleon.

1) 20 CC. Indigolösung
10 CC. Tanninlösung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure
} bedurften 26,4 CC. Chamäleon. (Mittel)

Ab für 20 CC. Indigo . . . — 11,9 CC.

Bleibt für 10 CC. Tanninlösung = 14,5 CC. Chamäleon.

2) 40 CC. Indigolösung
10 CC. Tanninlösung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure
} bedurften 38,1 CC. Chamäleon. (Mittel)

Ab für 40 CC. Indigo . . . — 23,8 CC. « .

Bleibt für 10 CC. Tanninlösung = 14,3 CC. Chamäleon anstatt 14,5 CC. wie im ersten Versuch.

Mit Eichenrindenauszug:

20 CC. Indigolösung bedurften 12,6 CC. Chamäleon.
20 Grm. Eichenrinde zu einem Liter Auszug.

1) 20 CC. Indigolösung
10 CC. Eichenrindenauszug
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure
} bedurften 18,0 CC. Chamäleon. (Mittel)

Ab für 20 CC. Indigo . . . . . — 12,6 CC. « .

Bleibt für 10 CC. Eichenrindenauszug = 5,4 CC. Chamäleon.

2) 20 CC. Indigolösung
20 CC. Eichenrindenauszug
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure
} bedurften 23,2 CC. Chamäleon. (Mittel)

Ab für 20 CC. Indigo . . . . . . — 12,6 CC. « .

Bleibt für 20 CC. Eichenrindenauszug = 10,6 CC. Chamäleon ür 10 CC. Auszug also 5,3 CC. anstatt 5,4 CC. wie im ersten Versuch.

Mit einer Abkochung einer anderen Rinde:

1) 20 CC. Indigolösung
10 CC. Abkochung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure
} bedurften 17,65 CC. Chamäleon. (Mittel)

Ab für 20 CC. Indigo . . . — 12,60 CC. « .

Bleibt für 10 CC. Abkochung = 5,05 CC. Chamäleon.

2) 20 CC. Indigolösung
20 CC. Abkochung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure
} bedurften 22,55 CC. Chamäleon. (Mittel)

Ab für 20 CC. Indigolösung . — 12,60 CC. « .

Bleibt für 20 CC. Abkochung = 9,95 CC. Chamäleon,

also für 10 CC. Abkochung 4,98 CC. anstatt 5,05 CC. wie im ersten Versuch.

Versuche mit Eichenrindenauszug und Tanninlösung:

20 CC. Indigolösung bedurften 8,5 CC. Chamäleon.

1) 20 CC. Indigolösung
10 CC. Tanninlösung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure } bedurften 18,2 CC. Chamäleon.
Ab für 20 CC. Indigo . . . — 8,5 CC. „ .
Bleibt für 10 CC. Tanninlösung = 9,7 CC. Chamäleon.

2) 20 CC. Indigolösung
10 CC. Lohrindenauszug
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure } bedurften 16,1 CC. Chamäleon.
Ab für 20 CC. Indigo . . . . . — 8,5 CC. „ .
Bleibt für 10 CC. Eichenrindenauszug = 7,6 CC. Chamäleon.

3) 20 CC. Indigolösung
10 CC. Lohrindenauszug
5 CC. Tanninlösung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure } bedurften 21,2 CC. Chamäleon.
Ab für 20 CC. Indigo . . . . — 8,5 CC. „ .
Bleibt für Lohrindenauszug und Tanninlösung . . . . = 12,7 CC. Chamäleon.

Nach obigen Bestimmungen verlangen:
10 CC. Eichenrindenauszug . . 7,6 CC. Chamäleon,
5 CC. Tanninlösung . . . . 4,85 CC. „ .
Mithin zusammen = 12,45 CC. Chamäleon,
anstatt 12,7 CC., wie gefunden in Versuch 3.

4) 20 CC. Indigolösung
5 CC. Lohrindenauszug
10 CC. Tanninlösung
750 CC. Wasser
10 CC. verd. Schwefelsäure } bedurften 22,1 CC. Chamäleon.
Ab für 20 CC. Indigo . . . . — 8,5 CC. „ .
Bleibt für Lohrindenauszug und Tanninlösung . . . . = 13,6 CC. Chamäleon.

Nach obigen Bestimmungen verlangen:

5 CC. Lohrindenauszug . . .	3,8 CC. Chamäleon,
10 CC. Tanninlösung	9,7 CC. « .
Mithin zusammen	13,5 CC. Chamäleon,

anstatt 13,6 CC., wie im Versuch 4 gefunden.

Die letztgenannten Versuche mit Tanninlösung und Eichenrindenauszug führte mein Assistent, Herr Rupprecht, aus.

Die mitgetheilten Versuche liefern den schlagenden Beweis, dass auch bei verschiedenen Mengen von Gerbstoff die Methode übereinstimmende Resultate liefert.

In seiner Schrift «Die Gerbrinde mit besonderer Beziehung auf die Eichenschälwald-Wirthschaft» äussert sich Neubrand über die zur Bestimmung des Gerbstoffs der Eichenrinden in Anwendung zu bringende Methode mit folgenden Worten: Bezüglich der vom Chemiker von Fach ausgeführten Analysen geht man wohl zu weit, wenn man die bis jetzt bekannt gewordenen Methoden der Gerbstoffbestimmung alle als unvollkommen und unbrauchbar verwirft und zum Nachtheil der Schälwirthschaft noch längere Zeit auf brauchbarere Methoden wartet. Es handelt sich zu solchem Zwecke nicht so sehr um die Kenntniss der absoluten Gerbstoffmenge in der Eichenrinde, als um deren relative Grösse. Hat man eine Methode der Gerbstoffermittlung, welche für ein und dieselbe Rinde in verschiedenen Wiederholungsfällen der Analyse immer dieselbe Quantität Gerbstoff ergibt, so hat man damit schon genug; dass sie zugleich einfach sei, ist allerdings wünschenswerth, aber nicht nothwendig. Dass uns bis heute die Chemie so wenig brauchbare Resultate an die Hand gegeben hat, liegt in der Thatsache, dass fast alle bisherigen Gerbstoffbestimmungen nur zur Prüfung der Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden der Gerbstoffermittlung angestellt wurden. Wäre man einmal bei einer Methode stehen geblieben und hätten sich die Chemiker den vergleichenden Versuchen zugewendet, so hätten wir heute nicht mehr die stiefmütterliche Behandlung von Seiten der Chemie in der Schälwirthschaft zu beklagen.»

Ich glaube diese Worte kann man getrost unterschreiben und die folgenden Versuche werden den Beweis liefern, dass die von mir etwas modificirte Loewenthal'sche Methode auch in Wiederholungsfällen, von verschiedenen Analytikern mit derselben Rinde ausgeführt, immer dieselbe Menge Gerbstoff ergibt.

Zu den folgenden Bestimmungen wurden 10—20 Grm. Rindenpulver mit 380 bis 750 CC. Wasser übergossen, darauf $^3/_4$ Stunden lang gekocht und nach dem Erkalten zu $^1/_2$, resp. 1 Liter aufgefüllt. *Ich hebe ausdrücklich hervor, dass immer dasselbe Verhältniss zwischen Rinde und Wasser eingehalten wurde und ebenso das Kochen jedesmal $^3/_4$ Stunden dauerte.*

Schodener Rinde	1) 10 Grm. zum Lit.	Gefund.	10,06	Proc.	(Rupprecht).
	2) 10 Grm. « «	«	10,03	«	« .
Camper Rinde	1) 10 Grm. zu 500 CC.	«	9,49	«	(Neubauer).
			9,43	«	« .
			9,43	«	(Pillitz).
Dieselbe Rinde	2) 10 Grm. zu 500 CC.	«	9,32	«	(Neubauer).
		«	9,54	«	(Pillitz).
		«	9,32	«	« .
Käufliche Rinde	1) 20 Grm. zum Liter.	«	8,67	«	(Gauhe).
		(Mittel von 3 Bestimmungen.)			
Dieselbe Rinde	2) 10 Grm. zu 500 CC.	Gef.	8,75	Proc.	(Gauhe).
		(Mittel von 3 Bestimmungen.)			
Camper Lohe Nr. 2.	1) 20 Grm. zum Liter.	Gef.	8,52	Proc.	(Neubauer).
Dieselbe Rinde	2) 20 Grm. « «	«	8,75	«	« .

Was die Uebereinstimmung der vorstehenden Resultate betrifft, so glaube ich kann man wohl zufrieden sein, doch muss ich schon jetzt hervorheben, dass nur bei gleicher Behandlungsweise dieselbe Rinde dieselben Resultate liefert, da, wie ich weiter unten zeigen werde, es kaum möglich ist, 20 Grm. Rindenpulver durch $^3/_4$ stündiges Kochen mit $^3/_4$ Liter Wasser vollständig zu erschöpfen.

Endlich kommt noch die Frage in Betracht: «Wirkt die Kochhitze bei Zutritt der Luft zersetzend auf den Gerbstoff ein; fallen die Resultate bei kürzerem oder längerem Kochen übereinstimmend aus oder nicht?» *Neubrand* *) führt den Ausspruch eines intelligenten Lederfabrikanten an, der die Leistungen der Chemie in der Lohfrage hauptsächlich aus dem Grunde verwirft, weil das Extrahiren der Rinde nur durch Auskochen geschehen könne und mit dem Kochen die Zersetzung der Gerbsäure beginne. Belege und Beweise bleibt der genannte Herr freilich schuldig und im Widerspruch mit dieser Aussage steht auch eine Angabe

*) A. a. O. p. 61.

von Hallwachs *), welcher zur Titrirung von Rindenauszügen, die durch 1-, 2- u. 3stündiges Kochen derselben Rinde mit gleichen Wassermengen erhalten wurden, stets dieselben Mengen Chamäleonlösung verbrauchte.

Die von mir zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

1) 20 Grm. Rindenpulver wurden mit $^{3}/_{4}$ Liter Wasser eine Stunde lang gekocht, nach dem Erkalten zum Liter aufgefüllt, filtrirt und mit je 10 CC. des Auszugs, vor und nach der Behandlung mit Kohle, die Titrirungen ausgeführt. Gefunden — 7,34 Proc. Tannin.

20 Grm. desselben Rindenpulvers ebenso behandelt. Dauer des Kochens 2 Stunden. Gefunden . . . . — 7,17 « «

20 Grm. desselben Rindenpulvers ebenso behandelt. Dauer des Kochens unter Ersatz des verdampften Wassers 3 Stunden. Gefunden . . . . — 6,93 « «

Die Differenz zwischen 1- und 3stündigem Kochen beträgt also nur 0,41 Proc.

2) 20 Grm. eines anderen Rindenpulvers wurden wie oben behandelt. Dauer des Kochens 1 Stunde. Gefunden . . . . — 8,34 Proc.

20 Grm. desselben Rindenpulvers wurden ebenso behandelt. Dauer des Kochens 2 Stunden. Gefunden — 8,05 «

20 Grm. desselben Rindenpulvers wurden ebenso behandelt. Dauer des Kochens 3 Stunden. Gefunden — 7,87 «

Die gesammte Differenz zwischen 1- und 3stündigem Kochen beträgt in diesem zweiten Versuch mithin auch nur 0,47 Proc.

Ganz so ängstlich, wie der oben citirte Herr glaubt, ist daher das Auskochen der Lohrinde doch nicht. Aber auch ohne Anwendung von Wärme lässt sich die Eichenrinde wenigstens nahezu vollständig nach einem Verfahren auslaugen, welches seit langer Zeit schon als Schützenbach'sches Macerationsverfahren zur Zuckergewinnung in Anwendung ist und neuerdings zur vollständigen Erschöpfung der Lohe in Frankreich Verwendung gefunden hat. **)

---

*) Lietzmann, „Die Herstellung des Leders etc." 1870, II. Bd., p. 265.
**) Wagner's Jahresbericht 1869, p. 656.

Die Eichenrindengerbsäure.

Gestützt auf die Thatsachen, dass das Eichenrindenextract bei der trocknen Destillation keine Spur von Pyrogallussäure liefert und die Nachweisung von fertig gebildeter Gallussäure in der Eichenrinde, selbst bei Verarbeitung von 6—8 Pfd. Rinde, nicht gelang, sprach schon J. Stenhouse *) im Jahre 1843 die Vermuthung aus, dass der Gerbstoff der Eichenrinden verschieden von dem der Galläpfel, dem Tannin, sei. **) Auch das Verhalten beider Körper bei der Gährung und Einwirkung verdünnter Säuren ist verschieden, indem der Eichenrinden-Gerbstoff sich hierbei nicht spaltet wie das Tannin ***), als Zersetzungsproduct nie Gallussäure und bei der trocknen Destillation nie Pyrogallussäure, sondern Brenzcatechin liefert und endlich allein im Stande ist, thierische Haut in brauchbares Leder überzuführen. Gegen Leimlösung verhalten sich Tannin und Eichenrindengerbstoff gleich, allein der in einer Tanninlösung bewirkte Leimniederschlag fault sehr leicht, während die Leimverbindung der Eichenrindengerbsäure unter Wasser aufbewahrt, nach vier Wochen noch völlig unverändert sich erwies. †) Tannin ist daher zur Darstellung eines brauchbaren, der Fäulniss widerstehenden Leders nicht geeignet, ja nach den neuesten Beobachtungen der Praktiker liefern alle tanninhaltigen Vegetabilien, aus denen Pyrogallussäure dargestellt werden kann, ein in vieler Beziehung für den Consum weniger brauchbares Leder als diejenigen, bei welchem diess nicht der Fall ist. ††)

Während wir nun das Tannin in einem hohen Grad von Reinheit herzustellen im Stande sind und die Untersuchungen Strecker's †††) auch über das Moleculargewicht desselben leidlich genügenden Aufschluss gegeben haben, sind unsere Kenntnisse über den Eichenrindengerbstoff noch durchaus mangelhaft. Wir kennen diesen Körper in seinem reinen Zustande nicht, sein Moleculargewicht ist absolut unbekannt und auch von dem durch fractionirte Fällung eines Eichenrindenauszugs mit Bleizuckerlösung zuletzt erhaltenen lehmfarbigen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $3PbO, C_{28} H_{30} O_{30}$ zeigte, ist es zweifelhaft, ob die

*) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 45, p. 1; Dingler's polyt. Journ. Bd. 165, p. 150.

**) Diese Angaben wurden in neuester Zeit bestätigt von Grabowsky (Annal. d. Chemie und Pharm. Bd. 145, p. 1).

***) Fehling in Kolbe's organ. Chem., 3. Bd., 2. Abth., p. 154.

†) Wagner in Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 5, p. 3.

††) Lietzmann, „Die Herstellung des Leders etc.“ 2. Theil, p. 219.

†††) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, p. 328.

darin enthaltene Säure reine Gerbsäure ist oder nicht.*) Wie dem aber auch sei, wir können aus dem durchaus verschiedenen chemischen Verhalten beider Körper wohl mit Sicherheit schliessen, dass beide nicht dieselbe Formel, beide nicht dasselbe Moleculargewicht haben und mithin auch zu ihrer Oxydation mit Chamäleon, sei es bei Gegenwart oder Abwesenheit von Indigo, verschiedene Mengen dieses Oxydationsmittels verlangen werden.**)

Es entsteht daher die Frage: Dürfen wir bei den Gerbstoffbestimmungen der Eichenrinden das Tannin zum Vergleich zu Grunde legen? Strenge genommen allerdings nicht, wenn es allein darauf ankäme, den absoluten Gehalt der Rinden an Eichenrindengerbstoff zu bestimmen, denn es fehlt uns ja bei der völligen Unkenntniss des letzteren in absolut reinem Zustande all' und jede Garantie, dass beide Gerbsäuren gleiche Mengen von Chamäleon zur Oxydation bedürfen. Unsere Bestimmungen geben daher durchaus nicht den absoluten Gehalt der Rinden an Eichengerbstoff an, sondern die erhaltenen Resultate sind nur relativ, bezogen auf Tannin.

Finden wir daher in einer Eichenrinde nach der beschriebenen Methode 8 Proc., in einer anderen 10 Proc. Gerbstoff, so heisst diess in Worten: beide Eichenrinden enthalten Gerbstoffmengen, die nach ihrem Verhalten zu Chamäleon, auf Tannin bezogen, 8 Proc. und 10 Proc. des letzteren entsprechen würden. Es liegt klar auf der Hand, dass wir anstatt die Chamäleonmenge auf Tannin zu beziehen, uns auch einfach damit begnügen könnten, anzugeben, wieviel CC. Chamäleonlösung von derselben Stärke der Gerbstoff in 100 Grm. Eichenrinde zur Oxydation verlangt. Hätte man sich z. B. geeinigt, eine Lösung von 2 Grm. chemisch reinem übermangansaurem Kali im Liter als Normallösung zu verwenden, so würde der Gerbstoff in 100 Grm. der einen Rinde z. B. 2500 CC. dieser Lösung und der der anderen 3500 CC. verlangen. Die Resultate würden auch so vollständig vergleichbar sein und keinen Zweifel lassen, dass sich der absolute Gerbstoffgehalt beider Rinden wie 2500 : 3500, oder wie 1 : 1,4 verhält. Dass wir die erhaltenen Resultate auf Tannin berechnen, hat keinen anderen Grund als bei völliger Unkenntniss des Molecüls des Eichenrindengerbstoffs unseren Analysen doch wenigstens einen chemisch ähnlichen Körper von bekanntem Moleculargewicht zu Grunde zu legen. Ohne den Vergleich zu beeinträchtigen,

---

*) Fehling, a. a. O. p. 154.

**) Siehe auch Büchner in Dingler's polyt. Journ. Bd. 184, p. 349.

könnte man selbstverständlich auch auf andere Stoffe, die durch Chamäleon oxydirt werden, wie Oxalsäure, Mohr'sches Salz etc. etc., die verbrauchten CC. Chamäleonlösung beziehen. Mit vollem Recht sagt daher Neubrand in seiner oben citirten Schrift: «Ob der Gerbstoffgehalt der Eichenrinde, wie nach Wagner, 6 oder, wie nach Löwenthal, 12 Proc. beträgt, ist für die Vergleichung vollständig indifferent, wenn nur die Vergleichungszahlen nach der gleichen Methode ermittelt wurden.»

R. Wagner*) hat in neuerer Zeit wieder den Versuch gemacht, das Atomgewicht der Eichenrindengerbsäure aus der Zusammensetzung des gerbsauren Cinchonins zu ermitteln und dieses den Eichenrinden-Analysen, anstatt des bisher gebräuchlichen Tannins, zu Grunde zu legen. Sein Verfahren ist folgendes: «Es wurde eine klare Abkochung von Eichenspiegelrinde mit einer wässrigen Lösung von neutralem schwefelsaurem Cinchonin gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gekocht und dadurch in gerbsaures Bleioxyd übergeführt. Der Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die durch Erwärmen von allem Schwefelwasserstoff befreite und vom Bleisulfuret getrennte, hellbraun gefärbte Flüssigkeit danach mit Cinchoninlösung gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und gewogen, nach dem Wägen in Wasser suspendirt, zu der Flüssigkeit übermangansaures Kali tropfenweise zugesetzt, bis zur vollständigen Zerstörung der Gerbsäure.» Wagner unterstellt also hier, dass in Wasser suspendirtes gerbsaures Cinchonin, in neutraler Flüssigkeit, durch Chamäleon derartig zersetzt wird, dass alle Gerbsäure der Verbindung geradeauf zu Kohlensäure und Wasser verbrennt. Allein es ist ja hinlänglich bekannt, dass bei der Zersetzung organischer Körper durch Chamäleon, namentlich in neutralen Flüssigkeiten, die Zerstörung nicht vollständig erfolgt, die Stoffe nicht einfach zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, sondern immer Zwischenglieder einfacherer Zusammensetzung auftreten, unter denen, in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten, die Oxalsäure niemals fehlt. Wagner ist den Beweis, dass dieses bei der Zersetzung des in Wasser suspendirten gerbsauren Cinchonins durch Chamäleon nicht der Fall ist, schuldig geblieben. Wagner fährt dann fort: «Zur Ermittelung der Cinchoninmenge waren drei Wege möglich, nämlich 1. die von Monier vorgeschlagene Gerbstoffbestimmung zu benutzen und ganz einfach zur Zer-

*) Diese Zeitschr. Bd. 5, p. 1.

störung der Gerbsäure im obigen Niederschlag eine titrirte Chamäleonlösung zu verwenden; die verbrauchten Cubiccentimeter der Lösung hätten dann sofort die Menge der Gerbsäure angegeben, aus welcher durch Subtraction von dem ursprünglich angewendeten Quantum des gerbsauren Cinchonins die Menge der Base erhalten worden wäre; 2. das früher von mir vorgeschlagene jodometrische Verfahren; 3. die directe Bestimmung des Cinchonins, welches in Form von bei 120 ^{0} getrocknetem neutralem schwefelsaurem Cinchonin gewogen wird.» Es wurde der letzte Weg gewählt, also, wenn ich Wagner recht verstehe, das gerbsaure Cinchonin in Wasser suspendirt, bis zur Zerstörung der Gerbsäure mit Chamäleon versetzt, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, abgedampft und aus dem Abdampfrückstand das Cinchoninsulfat mit Alkohol extrahirt. Dieses Verfahren setzt, wie schon oben bemerkt, voraus, dass die Gerbsäure durch Chamäleon vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, dass mithin keine Zwischenglieder bleiben, die schliesslich ebenfalls durch Alkohol dem neutralen Rückstande entzogen werden können. Der Beweis, dass dieses nicht der Fall, wurde nicht geliefert, obgleich Monier extra angibt, dass aus Gerbsäure durch Chamäleon ausser Kohlensäure und Wasser noch ein anderer Körper von unbestimmter Natur entsteht.*) — Ganz und gar unzulässig wäre aber die erste von Wagner angegebene Methode, nämlich Zerstören der Gerbsäure des in Wasser suspendirten gerbsauren Cinchonins durch eine titrirte Lösung von Chamäleon, gewesen. Worauf will denn Wagner seine Chamäleonlösung titriren, da ihm reine Eichenrindengerbsäure ja nicht zur Verfügung steht? Doch nicht etwa auf die von ihm sogenannte pathologische Gerbsäure, das Tannin, dessen verschiedenes chemisches Verhalten Wagner ausführlich beschreibt. Es kann mithin auch nicht angenommen werden, dass gleiche Gewichte von Tannin und Eichenrindengerbstoff, wovon ersteres Pyrogallussäure, letzterer Brenzcatechin bei gleicher Behandlung liefert, auch gleiche Mengen von Chamäleon zur Zerstörung bedürfen!

Nach der oben mitgetheilten Methode erhielt Wagner aus 1,554 Grm. bei 120 ^{0} getrocknetem gerbsaurem Cinchonin 0,430 Grm. Cinchonin. Mithin enthielt die Verbindung 1,124 Grm. Eichenrindengerbsäure und 0,430 Grm. Cinchonin und, da das Atomgewicht des Cinchonins, wie es auch Wagner annimmt, ($C_{20}H_{24}N_2O$) = 308 ist, so berechnet sich nach

*) Jahresbericht der Chemie etc. 1858, p. 629. Vgl. auch Mohr, Titrirmethode, 2. Aufl., p. 523.

obiger Analyse das Atomgewicht der Eichenrindengerbsäure zu 805. Denn:

$$0{,}430 : 1{,}124 = 308 : x. \quad x = 805,$$

und nicht 813 wie Wagner berechnet.

Wagner fährt dann fort: «Zum Fällen von 1,00 Grm. Eichengerbsäure braucht man 0,3715 Grm. Cinchonin, entsprechend der Formel des gerbsauren Cinchonins: $2\,(C_{14}\,H_{16}\,O_8) + C_{20}\,H_{24}\,N_2O$. Auffallend ist, dass in dieser Formel das Atomgewicht der Eichengerbsäure mit dem Werth 312, oder doppelt 624, fungirt, während Wagner es doch zwei Zeilen vorher zu 813 angibt. Ist also das gerbsaure Cinchonin ein Bitannat, so müsste nach obiger Analyse das Atomgewicht der Gerbsäure 406,5 und nicht 312 sein. Woher Wagner diese Formel für das eichenrindengerbsaure Cinchonin hat und namentlich die der Eichenrindengerbsäure, mit $C_{14}\,H_{16}\,O_8$, bleibt absolut unklar.*)

Doch berechnen wir: 1 Grm. Eichenrindengerbsäure braucht nach Wagner 0,3715 Grm. Cinchonin. Wie hat er diese Zahl gefunden?

1) Aus seiner Analyse, welche das Verhältniss vom Cinchonin zur Eichenrindengerbsäure wie 0,430 : 1,124 angab:

$$1{,}124 : 0{,}43 = 1 : x. \quad x = 0{,}3826 \text{ Grm.}$$

Hieraus also berechnet sich für 1 Grm. Eichengerbsäure 0,3826 Grm. Cinchonin und nicht 0,3715.

2. Aus der von Wagner aufgestellten Formel für das gerbsaure Cinchonin:

$$2\,(C_{14}\,H_{16}\,O_8) + C_{20}\,H_{24}\,N_2\,O.$$

$$2 \times 312 = 624 \qquad 308$$

$$624 : 308 = 1 : x. \quad x = 0{,}4936,$$

und nicht, wie Wagner berechnet, 0,3715.

Das von Wagner angegebene Verhältniss von Eichengerbstoff zu Cinchonin (1 : 0,3715) stimmt also weder mit seiner Analyse, noch mit der von ihm aufgestellten Formel.

Berechnen wir endlich noch nach dem von Wagner falsch berechneten Atomgewicht der Eichengerbsäure zu 813, so bekommen wir:

$$813 : 308 = 1 : x \;.\; x = 0{,}3789.$$

Also auch hiermit stimmt die Angabe, dass 1 Grm. Eichengerbsäure 0,3715 Grm. Cinchonin verlange, nicht überein. In einer Anmerkung

*) In Günther's Arbeit findet sich allerdings für diese Gerbsäure die Formel von Wagner $C_{14}\,H_{16}\,O_8$, aber ohne Angabe der Quelle. Zeitschrift für Russland 1870.

theilt Wagner mit, dass die von ihm gefundene Zahl 0,3715 auch mit den Angaben Henry's übereinstimme, nach welchen 1 Th. Gerbstoff 0,37 Grm. Cinchonin fällt. Sollte Wagner seine Formel für das eichengerbsaure Cinchonin den Untersuchungen Henry's entnommen haben, der ja auch die Verbindungen der Alkaloïde mit Gerbsäure als Bitannate bezeichnet? Mir liegt die Original-Abhandlung Henry's nicht vor, wohl aber der Auszug im Chemischen Centralblatt von 1835 und hier findet sich allerdings pag. 449', dass das gerbsaure Cinchonin in 100 Th. aus 72,84 Grm. Tannin und 27,16 Grm. Alkaloïd zusammengesetzt ist Darum berechnet sich

$$72{,}84 : 27{,}16 = 1 : x. \quad x = 0{,}373.$$

Wagner's Zahl ist also offenbar den Analysen Henry's angepasst, aber alle Verbindungen, welche Henry darstellte und analysirte, wurden mit Tannin, also mit pathologischer Gerbsäure gemacht, während Wagner ja gerade bemüht war, das Atomgewicht der physiologischen Gerbsäure, der Eichenrindengerbsäure, zu bestimmen. Warum Wagner seinen Berechnungen nicht die Resultate seiner eignen Analyse des eichenrindengerbsauren Cinchonins zu Grunde legt, bleibt völlig unklar.

Man sieht aus Obigem, dass uns trotz Wagner das Moleculargewicht der Eichenrindengerbsäure doch noch nichts weniger als bekannt ist; seine Methode es zu erforschen, sowie seine Berechnungen lassen begründete Zweifel zu, und da Büchner*) die Angaben Wagner's nicht weiter geprüft hat, sondern direct dessen Atomgewicht seinen vielen Bestimmungen zu Grunde legt, so ist auch diesen Zahlen wenig Vertrauen zu schenken. Bemerkt sei noch, dass in Büchner's Arbeit statt 0,3715 irrthümlich 0,7315 steht, ein Fehler, der auch in Grunert's Schrift «Der Eichenschälwald im Regierungsbezirk Trier,» pag. 65, übergegangen ist.

Unter allen Umständen thun wir augenblicklich noch besser die Resultate der Eichenrindenanalysen nicht auf Wagner's Atomgewicht der sog. physiologischen Gerbsäure zu beziehen, sondern so lange uns letzteres nicht besser bekannt ist, bei dem Tannin stehen zu bleiben. Die erhaltenen Resultate geben dann allerdings nicht den absoluten Gehalt der Eichenrinde an Eichenrindengerbstoff an, sondern sind nur relativ, aber doch vollständig unter sich vergleichbar.

Wagner, welcher bekanntlich die Gerbsäure der Eichenrinde als

---

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 184, p. 335.

die physiologische und die der Galläpfel etc. als eine pathologische bezeichnet, sagt ferner pag. 8 seiner citirten Abhandlung: «Es wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Gerbsäuren des Sumachs und ähnlicher Gerbmaterialien sich analog der Gerbsäure der Eichenrinde verhalten und mit dem Cinchonin zu Verbindungen zusammentreten, analog der oben erwähnten Verbindung $2 (C_{14} H_{16} O_8) + C_{20} H_{24} N_2 O$.» Auch diese Voraussetzung ist nach den Untersuchungen Stenhouse's *) wenigstens für den Sumach absolut falsch. Nicht allein, dass es Stenhouse gelang, bedeutende Mengen fertig gebildeter Gallussäure im Sumach nachzuweisen, sondern auch die durch Schwefelsäure gefällte Gerbsäure des Sumachs lieferte beim Kochen mit verdünnter Säure, genau wie das Tannin, eine erhebliche Menge von Gallussäure und bei der trockenen Destillation ebenso reichlich Krystalle von Pyrogallussäure, als eine gleiche Quantität Galläpfelgerbstoff gegeben haben würde. **) Auf Grund dieser seiner Untersuchungen kommt Stenhouse denn zu dem Schluss, dass der Sumach den Galläpfeln näher zu stehen scheint, als irgend eine der anderen adstringirenden Substanzen, eine Thatsache, die den Türkischrothfärbern hinlänglich bekannt ist, die schon lange den Sumach als Ersatzmittel für Galläpfel mit Erfolg verwenden. Da man nun in den jungen Zweigen und Blättern von Rhus coriaria und Rhus typhina, welche den Sumach liefern, wohl nicht von einer pathologischen Gerbsäure sprechen kann, so entbehrt auch bei dem gleichen chemischen Verhalten der Sumach- und Galläpfelgerbsäure, die von Wagner vorgeschlagene Eintheilung der Gerbsäure in physiologische und pathologische, jeder Begründung. — Auch in dem Divi-Divi fand Stenhouse erhebliche Mengen fertig gebildeter Gallussäure, allein die Nichtfällbarkeit der Dividivi-Gerbsäure durch Schwefelsäure führt ihn zu dem Ausspruch, dass dieselbe wesentlich verschieden von der der Galläpfel sei; eine Identität derselben mit dem Gerbstoff der Eichenrinden hütet sich Stenhouse jedoch sehr wohl auszusprechen.

Mit einem Worte, unsere Kenntniss der verschiedenen Gerbstoffe liegt noch sehr in der Kindheit, und der Chemiker thut daher zunächst

---

*) A. a. O. pag. 10 u. 12. — Dingler's polyt. Journ. Bd. 165, p. 150.

**) Diese Angaben hat Bähr bestätigt. Chem. Centralblatt 1868, p. 815. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 103, p. 485. — Im Thee fand Hlasiwetz ebenfalls diejenige Gerbsäure, welche durch Spaltung Gallussäure liefert. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 142, p. 233.

besser nur die quantitative Bestimmung einer derselben zu versuchen, als sogleich eine und dieselbe Methode auf alle Gerbmaterialien anzuwenden.

Die Loewenthal'sche Methode in der von mir modificirten Weise, passt in der That weniger gut oder gar nicht für alle jene Gerbmaterialien, die neben dem Gerbstoff wie der Sumach etc. auch Gallussäure enthalten, da letztere wie der Gerbstoff sowohl durch Chamäleon oxydirt, als auch durch Kohle der wässerigen Lösung in ganz erheblicher Menge vollständig entzogen wird.

Geht bei derartigen Arbeiten der Chemiker Hand in Hand mit den Herren der Praxis, wird die Rindenfrage gleichzeitig von den Forstbeamten, dem praktischen Gerber und dem Chemiker in Angriff genommen, so wird es sich bald herausstellen, ob die Chemie in der Schälwirthschaft überhaupt etwas leisten kann oder nicht. Leider ist dieser einzig und allein zum Ziele führende Weg noch sehr wenig betreten; es gehört dazu allerdings, nach Art der agricultur-chemischen, eine forstwissenschaftlich-chemische Versuchsstation, in welcher ein Chemiker von Fach thätig ist, es gehört dazu, dass auch grössere Gerbereien, wie andere chemische Fabriken, den Verlauf ihrer Processe durch einen Chemiker von Fach verfolgen lassen oder besser noch wäre es, wenn ein Verein deutscher Gerber ein Versuchslaboratorium unterhielte, wie sich ein solches für die Zucker-Industrie, mit welcher, was volkswirthschaftliche Bedeutung betrifft, die Leder-Industrie jeden Tag in die Schranken treten kann, als nützlich und unentbehrlich bewährt hat. Die Chemie ist hier nur eine Hülfswissenschaft; Aufgabe der praktischen Gerber und Forstbeamten ist es, ihr die geeigneten entscheidenden Fragen vorzulegen, das mit Sorgfalt und Umsicht gesammelte Arbeitsmaterial geordnet zu liefern, und erst wenn diese gemeinschaftliche Thätigkeit sich als nutzlos herausgestellt, dürfen wegwerfende Aeusserungen über die Leistungen der Chemie in der Rindenfrage und Leder-Industrie gefällt werden, wie man sie leider noch jeden Tag von selbst hoch gestellten Forstbeamten und grösseren Lederfabrikanten*) hören muss.

Bis dieses allein zum Ziel führende gemeinschaftliche Arbeiten angebahnt ist, mögen die Gerber zur Beurtheilung der Rinden nach Neubrand's**) Anleitung dieselben genau nach Vorschrift, nach allen Regeln

---

*) Neubrand, a. a. O. p. 60.
**) A. a. O. p. 60.

der Kunst kauen, ihren Geruch prüfen, in die Schälwaldungen gehen und während des Schälens die Hände der Arbeiter betrachten ob sie genügend schwarzbraun sind und die Haut der Finger dünn geworden ist, mögen sich in der Lohmühle überzeugen, ob der Staub stark zum Niesen reizt etc. etc. Reichen diese Prüfungen aus, so bedarf man der Chemie nicht. Was soll man aber davon denken, wenn Neubrand *) fortfährt: «Die Chemie ist nun zwar einzig und allein im Stande, ein richtiges Urtheil über die Rindenqualität, also insbesondere ihren Gerbstoffgehalt abzugeben; auch muss zugegeben werden, dass es oft dem Geübtesten schwer wird, auf blosse Besichtigung hin eine Rinde ohne Fehl auf ihre Qualität anzusprechen, immerhin aber hat man von dieser Seite von der Chemie gerade am wenigsten zu erwarten.» Versteh' wer's kann, mir ist's zu fein! wenn die Chemie allein im Stande ist, ein richtiges Urtheil über die Rindenqualität abzugeben, warum hat man von dieser Seite von der Chemie am wenigsten zu erwarten?

Ich bin anderer Ansicht. Wenn es wahr ist und Niemand zweifelt daran, dass in den Gruben der Gerber chemische und physikalische Processe sich abwickeln, so wird die Wissenschaft auch, sobald man ihr Gelegenheit gibt den Verlauf dieser Processe von Anfang bis zu Ende zu verfolgen, die in Frage kommenden Materialien zu allen Zeiten ihrer Wirkung und Gegenwirkung mit dem Mikroskop, mit Wage und Gewicht zu studiren, in kürzerer oder längerer Zeit auf richtig gestellte Fragen befriedigende Antworten zu geben im Stande sein!

Wagner's **) Methode und Büchner's ***) Arbeit.

Bekanntlich benutzt Wagner die Schwerlöslichkeit des gerbsauren Cinchonins in Wasser zur quantitativen Bestimmung des in der Eichenrinde enthaltenen Gerbstoffs. Das Verfahren ist kurz folgendes: 4,523 Grm. neutrales schwefelsaures Cinchonin löst man in Wasser, färbt die Lösung mit 0,08—0,1 Grm. essigsaurem Rosanilin †) roth, setzt 0,5 Grm. Schwefelsäure hinzu und verdünnt die Mischung zum Liter. 1 CC. dieser Lösung fällt 0,01 Grm. Gerbstoff und das Ende gibt sich durch eine schwach röthliche Färbung der durch Absitzen des Niederschlags geklärten Flüssig-

*) A. a. O. p. 60.

**) Diese Zeitschr. Bd. 5, p. 1.

***) Dingler's polytechn. Journ. Bd. 184, p. 250 u. 330.

†) Büchner, Neubrand und auch Grunert schreiben fälschlich 0,8 anstatt 0,08 Grm.

keit zu erkennnen. Der Zusatz von Schwefelsäure erhöht nach Wagner die Unlöslichkeit des Niederschlags und befördert das Absitzen.

Nachdem ich oben, pag. 20, nachgewiesen habe, dass Wagner's Berechnung des Aequivalents der sog. physiologischen Eichenrindengerbsäure manche Unsicherheit einschliesst, bleibt mir jetzt noch die Aufgabe die gänzliche Unbrauchbarkeit der Methode darzuthun und zu beweisen. Es ist dieses um so nothwendiger, nachdem Büchner, ohne die Grundlagen des ganzen Verfahrens näher geprüft zu haben, mit dieser Methode eine grosse Anzahl von Gerbstoffbestimmungen ausgeführt hat, die entgegen allen bisherigen Erfahrungen das befremdende Resultat geliefert haben, dass der Gerbstoffgehalt der Eichenrinden nur zwischen 3 und höchstens 7,6 Proc. schwankt und im Mittel nur etwa 5 Proc. beträgt, während nach den bisher gebräuchlichen Methoden 8—16 Proc. und mehr gefunden wurden.

Die von mir zur Prüfung der Wagner'schen Methode benutzte Lösung von schwefelsaurem Cinchonin wurde strenge nach Vorschrift bereitet, schwefelsaures Cinchonin und essigsaures Rosanilin wurden abgewogen, dagegen das halbe Gramm Schwefelsäurehydrat durch Zusatz von 10 CC. Normal-Schwefelsäure (= 0,49 Grm. $SH_2\Theta_4$) geliefert. Ausgeführt wurden die Bestimmungen in je 50 CC. einer Abkochung von je 20 Grm. verschiedener Eichenrinden zum Liter. Ich befolgte sogleich die von Büchner angegebene Modification; je 50 CC. des Auszugs wurden abgemessen mit 2, 4, 6, 8 und 10 CC. der Cinchoninlösung versetzt, die Mischungen einige Minuten lang horizontal-kreisförmig umgeschüttelt, sodann in 1 Zoll weite Cylinder gegossen und zum Absitzen der Ruhe überlassen. Hier fiel mir zunächst auf, dass die erste Probe mit 2 CC. Cinchoninlösung nur opalisirend wurde und selbst nach 12 Stunden keinen sichtbaren Niederschlag abgesetzt hatte, während schon 6 CC. eine deutliche Rothfärbung der geklärten Flüssigkeit bewirkten. In einer zweiten Reihe wurden darauf je 50 CC. des Auszugs mit 4, $4\frac{1}{2}$, 5, $5\frac{1}{2}$ und 6 CC. Cinchoninlösung versetzt und so die Grenze der Reaction bei 5 CC. gefunden. Sämmtliche 10 Proben wurden darauf filtrirt und die erhaltenen Flüssigkeiten weiter untersucht.

In allen Filtraten, selbst den stark roth gefärbten, bewirkte essigsaures Eisen eine tief schwarze Färbung und ebenso entstand durch eine mit Salmiak versetzte Leimlösung Fällung. Das letztgenannte Reagens gab selbst mit den sehr stark roth gefärbten Filtraten nicht etwa nur

eine Trübung, nein starke Niederschläge, die sich sehr bald in Flocken absetzten. Es unterlag also nicht dem allergeringsten Zweifel, dass die Fällungen in allen Proben unvollständig waren, dass selbst die tief roth gefärbten Filtrate noch erhebliche Mengen von Gerbstoff enthielten und zwar weit mehr, als der Schwerlöslichkeit des gerbsauren Cinchonins in Wasser allein entsprochen haben würde. Ich überzeugte mich denn auch leicht, dass freie Schwefelsäure den Niederschlag von gerbsaurem Cinchonin ganz ausserordentlich leicht löst und die freie Säure, welche Wagner seiner titrirten Cinchoninlösung zusetzt, nicht, wie er glaubt, die Unlöslichkeit des Niederschlags erhöht und das Absitzen befördert, sondern im Gegentheil die ganze Methode absolut unbrauchbar macht.

Auch selbst in Essigsäure ist das gerbsaure Cinchonin nicht unlöslich, immerhin aber doch im höheren Grade als in Schwefelsäure, wovon man sich leicht durch die Thatsache überzeugen kann, dass alle roth gefärbten Filtrate auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Natron, dem überschüssig zugesetzten Cinchonin entsprechend, starke Trübungen gaben und in der Ruhe weiteren Niederschlag absetzten. Ich habe diese Versuche mit verschiedenen Lösungen oft, sehr oft wiederholt, allein immer dieselben Resultate erhalten. Versetzt man 50 CC. eines Eichenrindenauszugs mit soviel der genau nach Wagner's Vorschrift dargestellten schwefelsauren Cinchoninlösung, bis die Flüssigkeit nach dem Absitzen des Niederschlags ziemlich stark roth gefärbt ist, so gibt das Filtrat mit Eisenlösung geprüft eine tief schwarze Färbung, mit salmiakhaltiger Leimlösung starke Fällung und auf Zusatz von essigsaurem Natron Trübung, der in der Ruhe sehr bald die Ausscheidung eines weiteren Niederschlags folgt. Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass die schwefelsaure Cinchoninlösung mit den genannten 3 Reagentien keinerlei Veränderung zeigt und mithin die eingetretenen Reactionen eine sehr unvollständige Fällung des vorhandenen Gerbstoffs unzweifelhaft documentiren.

Nach diesen Erfahrungen bereitete ich eine Lösung von schwefelsaurem Cinchonin, liess aber die freie Schwefelsäure fort und setzte dafür 2—3 Grm. essigsaures Natron hinzu. Mit dieser Flüssigkeit lieferten je 50 CC. der Eichenrindenabkochung ungleich stärkere Fällungen. 50 CC. des Auszugs gaben mit 10 CC. meiner Lösung versetzt einen dicken massigen Niederschlag und die Flüssigkeit war nach dem Absitzen eben schwach röthlich gefärbt, während Wagner's Lösung in gleicher Menge

zu 50 CC. desselben Auszugs gesetzt eine ungleich geringere Fällung und eine stark roth gefärbte Flüssigkeit lieferte. Allein vollständig wird auch mit meiner Mischung die Gerbsäure nicht gefällt und zwar aus dem einfachen Grunde nicht, weil das gerbsaure Cinchonin weder in Wasser noch in Essigsäure ganz unlöslich ist. Alle Filtrate der mit meiner Lösung gefällten Auszüge gaben daher sowohl mit Eisen- als auch mit Leimlösung Gerbstoffreactionen, selbst wenn die überstehende Flüssigkeit deutlich und selbst stark roth gefärbt war. Allein in allen mit Wagner's Reagens ausgeführten Gegenversuchen fiel die Fällung mit Leim doch ungleich bedeutender aus und ebenso bewirkte essigsaures Natron in diesen Filtraten noch Trübung und Fällung, was bei demselben Versuch mit meiner Lösung nicht der Fall war, wohl aber, obgleich in sehr geringem Grade, eintrat, als den Filtraten auch noch weitere Cinchoninlösung zugesetzt wurde.

Aus allem diesem geht hervor, dass die Wagner'sche Methode absolut unbrauchbare, falsche Resultate liefert, und mithin sämmtliche von Büchner nach diesem Verfahren erhaltene Zahlen, die nicht wenig dazu beigetragen haben, die Forstbeamten zu verwirren und die Leistungen der Chemie bei ihnen in Misscredit zu bringen, als vollständig werthlos bezeichnet werden müssen. Selbst mit den Erfahrungen der practischen Gerber stehen Büchner's Zahlen in grassem Widerspruch, wie sich aus Folgendem ergibt: Lietzmann sagt in seiner Schrift «Die Herstellung der Leder etc.» pag. 275 des 2. Theils: Genaue und öfter wiederholte Versuche haben festgestellt, dass 30 Pfd. trockene rohe Haut 40 Pfd. fertiges Sohlleder liefern und dass zur Herstellung dieses 180 Pfd. Eichenrinde von 16 Proc. Tanningehalt nöthig sind, aus welchen nur 15 Pfd. Gerbstoff etc. von der Haut aufgenommen werden. Enthielte jetzt die Eichenrinde nach Büchner's Resultaten durchschnittlich nur etwa 5 Proc. Gerbstoff, so würden, selbst für den Fall, dass der Gerbstoff der Rinde bis zum letzten Atom von der Haut aufgenommen würde, was bekanntlich bei dem gebräuchlichen Gerbeverfahren unmöglich ist, für je 30 Pfd. rohe trockne Haut 300 Pfd. Lohe erforderlich sein, was wohl kein Gerber und kein Forstmann glauben dürfte.

Nach den Untersuchungen von Loewe*) stört der Pectingehalt der

*) Diese Zeitschr. Bd. 4. p. 366.

Eichenrinden die Genauigkeit der Gerbstoffbestimmungen und Loewe schlägt daher vor, den Eichenrindenauszug unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure in einer Schale im Wasserbade zur Trockne zu verdunsten, den Rückstand mit starkem Alkohol zu extrahiren, das weingeistige Extract abermals im Wasserbade zu verdampfen, den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und in dieser Lösung den Gerbstoff nach der einen oder andern Methode zu bestimmen. Büchner hat sich nun überzeugt, und ich kann seine Angaben bestätigen, dass es in der angegebenen Weise unmöglich ist, den ganzen Gehalt an Gerbstoff dem eingedampften wässerigen Auszug durch Alkohol zu entziehen. Löst man den mit Alkohol gründlich ausgekochten und ausgewaschenen Rückstand in Wasser, so gibt diese Lösung mit essigsaurem Eisenoxyd eine kräftige Reaction auf Gerbstoff und ebenso mit salmiakhaltiger Leimlösung eine dicke Fällung, so dass es in der That den Anschein hat, als ob ein Theil des Gerbstoffs in Weingeist gänzlich unlöslich geworden sei. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung des Rückstandes braune gerbstoffhaltige Pectinsäure; behandelt man dieselbe aber vorher mit Thierkohle, so scheidet sich jetzt die Pectinsäure auf Zusatz von Alkohol in farblosen Flocken aus, die auf dem Filter als farblose Gallerte zurückbleiben und in deren wässeriger Lösung essigsaures Eisenoxyd weder Färbung noch Fällung bewirkt. Büchner hebt hervor, was ich ebenfalls bestätigen kann, dass sowohl die wässerige Lösung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes als auch die wässerige Lösung des eingedampften alkoholischen Auszugs stets trübe seien, und als er nach Loewenthal's Methode die Gerbstoffmengen in beiden Flüssigkeiten bestimmte, ergab die Summe stets weniger als die directe Bestimmung in dem ursprünglichen Rindenauszuge.

Es unterliegt mithin nicht dem geringsten Zweifel, wie auch Büchner zugibt, dass der wässerige Auszug der Eichenrinde durch die lange Einwirkung der Luft und der Wärme während eines zweimaligen Verdampfens zur Trockne, eine Veränderung erfährt, die sowohl die Gerbsäure wie andere Bestandtheile des Auszugs treffen kann. Ich möchte daher auch die Loewe'sche Methode nicht empfehlen, denn einmal liegt in dem nie fehlenden Gerbstoffgehalt des vom Alkohol gelassenen Rückstandes ein Fehler klar auf der Hand und zweitens ist es mehr wie wahrscheinlich, dass durch die lange Einwirkung der Luft und der Wärme während des zweimaligen Verdunstens auch der Gerbstoff mehr oder weniger verändert wird. Wie dem aber auch sei, die Methode von Loewe

bezweckt ja nur die Abscheidung der Pectinkörper, da diese aber in Lösung bleiben, wenn man den Auszug der Eichenrinden mit reiner Thierkohle bis zur Entfernung der Gerbsäure behandelt und mithin ihre Wirkung auf Chamäleon durch eine zweite Titrirung der mit Kohle behandelten Flüssigkeit sich ergibt, so wird die von Loewe vorgeschlagene Behandlung des Eichenrindenauszugs überflüssig. Auch die nach Loewe's Verfahren erhaltenen Resultate sind, wie aus obigem hervorgeht, nicht ganz zuverlässig, denn der eine Fehler der Methode liegt klar auf der Hand und der andere ist mehr wie wahrscheinlich.

Die Extraction der Eichenrinde behufs der Analyse.

Die mikroskopische Untersuchung der Eichenrinden zeigt, dass der Gerbstoff keineswegs gleichmässig in den verschiedenen Rindentheilen vertheilt ist. Macht man von älteren und jüngeren Rinden feine Querschnitte und betrachtet dieselben nach dem Einlegen in Glycerin, dem eine geringe Menge von Eisenchloridlösung zugesetzt ist, unter dem Mikroskop, so zeichnen sich die gerbstoffführenden Partien sehr schön und deutlich durch eintretende Blau- oder Schwarzfärbung ab. Es sind namentlich die in jeder Rinde vorkommenden Steinzellen, die in jungen Rinden einen mehr oder weniger zusammenhängenden Ring zwischen Mittel- und Innenrinde bilden, ausserdem aber auch zerstreut in grösserer oder geringerer Menge in allen Theilen der Mittelrinde, der Bastschicht, ja selbst der Borke vorkommen, welche absolut frei von Gerbstoff sind. Ja man bedarf nicht einmal des Mikroskops, um sich von dem Gesagten zu überzeugen. Stellt man mit einer feinen Laubsäge oder einem scharfen Messer gute Rindenquerschnitte dar und befeuchtet dieselben mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid, so genügt schon das blosse Auge oder die Lupe, um sich von der ungleichmässigen Vertheilung des Gerbstoffs in den verschiedenen Rindenschichten zu überzeugen. Die nach dem Alter der Rinde wechselnde grössere oder geringere Anzahl der Steinzellen, die, wie gesagt, theils einzeln in der Mittelrinde, dem Bast und der etwa vorhandenen Borke liegen und ausserdem bei jungen Rinden noch einen mehr oder weniger zusammenhängenden Ring zwischen Mittel- und Innenrinde bilden, erscheinen jetzt in der übrigen blau- oder schwarzgefärbten Rindenmasse als grössere oder kleinere weisslichgelbe, wachsglänzende Körner, und ebenso kann man mit Leichtigkeit wahrnehmen, dass auch in der Borke der Gerbstoffgehalt ungleich geringer als in den übrigen Rinden-

schichten ist. Entsprechende Bilder zeigen auch nach dem Befeuchten mit verdünnter Eisenchloridlösung die tangentialen und radialen Längsschnitte verschiedener Rinden.

Bei der Darstellung des Rindenauszugs behufs der Analyse ist hierauf Rücksicht zu nehmen, es ist absolut nothwendig, die gemahlene Rinde vor der Analyse gründlich zu mischen, denn die quantitativen Bestimmungen des Gerbstoffs haben verschiedene Resultate, je nachdem man das feine Pulver, die Fasern oder eine Mischung beider der Analyse unterwirft. Folgende Bestimmungen mögen den Beweis liefern. Camper, im Saft geschälte, auf der Lohmühle gemahlene Rinde wurde zunächst wie ich sie erhielt der Analyse unterworfen, aus einer zweiten Portion wurde auf einem feinen Siebe das Pulver von den Fasern getrennt und beide gesondert zur Analyse genommen. Von jeder Probe wurden 20 Grm. $^3/_4$ Stunden lang mit $^3/_4$ Liter Wasser gekocht und der Auszug nach dem Erkalten zum Liter aufgefüllt.

Es resultirten folgende Zahlen:

1) Fasern.		2) Staub.		3) Gemisch beider.	
a.	7,99 Proc.	a.	10,5 Proc.	a.	9,1 Proc. Gerbstoff
b.	7,89 «	b.	10,7 «	b.	9,5 « «
		c.	10,7 «	c.	9,3 « «

Dieselben Versuche mit in Dampf geschälter Rinde wiederholt ergaben:

1) Fasern.		2) Staub.		3) Gemisch beider.	
a.	7,05 Proc.	a.	9,1 Proc.	a.	8,7 Proc. Gerbstoff
b.	7,15 «	b.	8,95 «	b.	8,7 « «

Es geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass die auf der Lohmühle gemahlenen Rinden vor der Analyse gleichmässig gemischt und feiner gepulvert werden müssen, da es unmöglich ist, in dem Zustande, wie sie die Gerber verwenden, eine richtige Durchschnittsprobe zu nehmen.

Zu allen unseren Bestimmungen wurden daher grössere Rindenmuster von mindestens 20 Pfd. bis zu 1800 Pfd. auf der Lohmühle gleichmässig zerkleinert, gemischt und deren je 2 Pfd. zur Analyse reservirt. Diese Durchschnittsprobe wurde in einem grossen, aus Zinkblech gefertigten Wasserbade getrocknet und sodann auf einer vom Mechanikus Apel in Göttingen bezogenen Mühle mit stählernem Mahlwerk in ein gleich-

mässiges feines Pulver verwandelt. Die fragliche Mühle, deren Stahlkreis an seinem dünneren Ende ziemlich weite, an seinem dickeren Ende dagegen sehr feine Einschnitte hat, liefert Mechanikus Apel zu einem Preise von 12—18 Thlr.

Es entstand nun zunächst die Frage: Sollen die so erhaltenen Rindenpulver in lufttrocknem Zustande oder bei 100° C. getrocknet der Analyse unterworfen werden? Um dieses zu entscheiden mussten daher zunächst directe Versuche über den grösseren oder geringeren Grad der Hygroskopicität des Eichenrindenpulvers entscheiden. Diese Versuche ergaben folgende Resultate:

1) 5,4054 Grm. bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknetes Rindenpulver wogen nach 24stündigem Stehen an der Luft bei klarem sonnigem Herbstwetter 5,539 Grm. Die Zunahme betrug also 2,45 Proc. — Nach weiteren 5 Tagen betrug das Gewicht 5,8235 Grm., die Gesammtzunahme in 6 Tagen also 7,73 Proc.

2) 7,0518 Grm. desselben bei 100° C. getrockneten Rindenpulvers wogen nach 24stündigem Stehen an der Luft 7,205 Grm. Die Zunahme betrug also 2,17 Proc. — Nach weiteren 5 Tagen betrug das Gewicht 7,583 Grm., die Gesammtzunahme in 6 Tagen also 7,53 Proc.

In einem 3. Versuch ergab bei sehr feuchtem Wetter im Safte geschälte Mosellohe nach 48stündigem Stehen an der Luft eine Zunahme von 5,6 Proc., die nach weiteren 5 Tagen auf 9,3 Proc. stieg. Verschiedene andere Rindenproben lieferten folgende Zahlen:

Im	Januar	1870	mit Dampf	geschälte	Lohe	Zunahme	in	48 St.	= 3,6	Proc.
«	«	«	« «	«	«	«	«	5 Tg.	= 6,8	«
«	Mai	«	im Saft	«	«	«	«	24 St.	= 1,44	«
«	«	«	« «	«	«	«	«	5 Tg.	= 5,19	«
«	April	«	mit Dampf	«	«	«	«	24 St.	= 1,23	«
«	«	«	« «	«	«	«	«	5 Tg.	= 4,55	«

Aus allen diesen Bestimmungen geht mit Sicherheit hervor, dass die Eichenrindenpulver in einem ziemlich hohen Grade hygroskopisch sind und es mithin absolut unzulässig ist, dieselben einfach im lufttrocknen Zustande der Analyse zu unterwerfen.

Zu allen meinen Bestimmungen wurden daher von jedem durchschnittlichen Rindenmuster 1—2 Pfd. in ein gleichmässiges feines Pulver ver-

wandelt, dieses gründlich gemischt, davon eine genügende Probe entnommen und bei 100° C. im Wasserbade vollständig ausgetrocknet. Nach beendetem Trocknen wurden die Proben noch heiss in gut verschliessbare Kölbchen gefüllt und nach dem Erkalten die zur Bereitung des Auszugs erforderliche Quantität von je 20 Grm. abgewogen.

Ueber die zweckmässigste Darstellung der Rindenauszüge gehen die Ansichten der verschiedenen Analytiker weit auseinander. In der Regel hat man nach Fresenius Anleitung 20 Grm. Rindenpulver $^1/_2$ — $^3/_4$ Stunden mit etwa $^3/_4$ Liter Wasser gekocht, darauf alles nach dem Erkalten in einen Literkolben gebracht, denselben bis zur Marke mit Wasser gefüllt, gründlich umgeschüttelt und nach dem Absitzen oder Abfiltriren zu jedem Versuch die erforderliche Menge herauspipettirt. Gegen dieses Verfahren sind namentlich von Seiten der Gerber Einwürfe erhoben worden. Neubrand*) führt den Ausspruch eines intelligenten Lederfabrikanten an, der behauptet, freilich ohne Beweise durch Zahlen zu liefern, dass mit dem Kochen die Zersetzung der Gerbsäure beginne. Hartig**) vermied daher bei seinen Bestimmungen sowohl das Trocknen bei 100° C., als auch das Auskochen der Rinde. Bei seinen Bestimmungen wurden die Proben bei einer 25° R. nicht übersteigenden Wärme ausgetrocknet und sodann nach 24stündigem Liegen an der Luft zur Analyse verwendet. Zu diesem Zweck wurden 10 Grm. abgewogen, in einer Digerirflasche mit 100 Grm. Wasser übergossen, unter Vermeidung des Kochens 5 — 6 Stunden auf der erwärmten Herdplatte digerirt, die Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen, dem Rückstande wieder 100 Grm. Wasser zugesetzt und solches während 36 Stunden dreimal wiederholt. Schliesslich wurde auch das Rindenpulver mit dem letzten Wasser auf das Filter gespült und dieses solange unter den Tropfapparat gebracht, bis das Filtrat keine Spur von Färbung erkennen liess.

Lipowitz***) will jedoch gefunden haben, dass neben dem in Wasser sich leicht lösenden Gerbstoff auch eine schwerlösliche Modification in den Eichenrinden vorkommt. «Die Beobachtungen — schreibt derselbe — dass die eine Rinde bei gleicher Zerkleinerung mit Wasser viel schwerer zu extrahiren ist, als eine andere, woran nicht allein ihre Structur Schuld

*) A. a. O. p. 61.
**) Ueber den Gerbstoff der Eichenrinde. Cotta's Verlag 1869, p. 28.
***) Gerberzeitung 1861, p. 157. — Lietzmann, a. a. O. p. 220.

sein kann, führte mich zuerst auf den Gedanken, dass ein Theil des Gerbstoffs an einen andern Stoff gebunden und dass diese Verbindung schwerer löslich als der reine Gerbstoff sei.» — Fortgesetzte Versuche bestätigten Lipowitz die Gegenwart von s. g. gebundenem Gerbstoff in den Eichenrinden, nur dass in der einen Rinde eine grössere, in den anderen hingegen eine geringere Menge des durch Säuren frei werdenden und dann durch Wasser ausziehbaren Gerbstoffs enthalten ist. Lipowitz kommt sodann zu dem Schluss, dass bei allen bisher gemachten Gerbstoffbestimmungen, zu denen nur der reine wässerige Auszug genommen wurde, ein Theil des gebundenen Gerbstoffs unbeachtet blieb, der jedoch nach seinen Erfahrungen der mit Wasser vollständig erschöpften Rinde durch eine abermalige Auskochung mit Wasser, dem man etwas Weinsäure oder saures weinsaures Natron zugesetzt, entzogen werden kann.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte Mittenzwei*), der bekanntlich die Eigenschaft der Gerbsäure in alkalischen Lösungen Sauerstoff zu verschlucken zu ihrer quantitativen Bestimmung benutzt. Mittenzwei fand bei der Analyse von Rinden, Sumach etc., dass, je nachdem man den Auszug für sich oder mit der Substanz analysirt, die Resultate differiren und zwar im letzteren Falle höher ausfallen, es mithin den Anschein hat, dass ein Theil des Gerbstoffs fester gebunden ist und der lösenden Kraft des Wassers widersteht.

Was das Auskochen der Rinde betrifft, so hatten meine oben pag. 14 mitgetheilten Versuche, bei welchen immer gleiche Rindenmengen mit gleichen Wasserquantitäten gleich lange gekocht wurden, gezeigt, dass selbst verschiedene Analytiker übereinstimmende Resultate erhalten können, und ebenso haben die pag. 15 angeführten Versuche den Beweis geliefert, dass selbst ein 3stündiges Kochen ohne erheblichen Einfluss auf das Resultat ist. Ob aber in den Eichenrinden in der That, wie Lipowitz und Mittenzwei annehmen, ein Theil des Gerbstoffs fester gebunden, durch Wasser allein schwer oder gar nicht ausziehbar ist oder nicht, eine Annahme, die freilich Hartig**) nicht bestätigt gefunden haben will, konnte auf diesem Wege nicht entschieden werden, es mussten dazu besondere Versuche angestellt werden. Dahin einschlagende Untersuchungen haben mir denn auch den Beweis geliefert, dass in der That der Gerb-

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 91.

**) A. a. O, p. 28.

stoffgehalt ein und derselben Rinde sehr verschieden ausfällt, je nachdem man die eine oder andere Methode der Extraction wählt und ferner es auch keinem Zweifel unterliegt, dass ein Theil des Gerbstoffs durch Wasser leichter ausziehbar als der andere ist.

Die verschiedenen von mir befolgten Methoden das Rindenpulver zu extrahiren sind folgende:

1) Auskochen. In diesen Versuchen wurden je 20 Grm. bei 100° C. getrocknetes Rindenpulver mit 3/4 Liter Wasser 3/4 Stunden lang in einem Kolben gekocht und nach dem Erkalten der Auszug zu 1 Liter verdünnt. Dass bei absolut gleicher Ausführung übereinstimmende Resultate erzielt werden können, haben die pag. 14 angeführten Versuche bewiesen. Ob durch ein 3/4stündiges Auskochen mit 3/4 Liter Wasser 20 Grm. Rindenpulver vollständig erschöpft werden, konnten diese Versuche ebensowenig entscheiden, wie die Frage, ob mit dem Kochen die Zersetzung der Gerbsäure beginne. *)

2) Kalte Extraction. 20 Grm. bei 100° getrocknetes Rindenpulver wurden mit 3/4 Liter kalten Wassers übergossen und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden digerirt. Mit derselben Rinde wurden durch Auskochen und durch kalte Extraction, in der angegebenen Weise, folgende Resultate erhalten:

	Durch Auskochen.	Durch kalte Extraction.
Nr. 1	9,6 Proc.	a. 7,6 Proc.
		b. 8,1 «
Nr. 2	9,0 Proc.	a. 6,4 Proc.
		b. 7,3 «
Nr. 3	8,8 Proc.	a. 7,2 Proc.
		b. 7,8 «

Diese Resultate liefern den Beweis, dass die in angegebener Weise ausgeführte kalte Extraction nicht allein stets viel weniger Gerbstoff liefert als das Auskochen, sondern auch, dass in Wiederholungsfällen die Resultate bei ein und derselben Rinde ziemlich bedeutend differiren. Das Verfahren wurde daher als unbrauchbar verlassen.

3) Kalte Extraction im einfachen Verdrängungsapparat. Der langen Dauer wegen, namentlich bei feinem Rindenpulver, absolut unbrauchbar. Die Zersetzung des Filtrats beginnt lange bevor das Rindenpulver vollständig erschöpft ist.

---

*) Neubrand a. a. O. p. 61.

4) Kalte Extraction in einer Real'schen Presse. Das unten mit einem Hahn versehene Extractionsgefäss hat einen Durchmesser von 6 CM. und eine Höhe von 12 CM.; die Druckhöhe der Röhre beträgt 2 Meter. Die Extraction geschah in folgender Weise : 20 Grm. bei 100° C. getrocknetes Rindenpulver wurden in einem Kölbchen mit etwa 200 CC. Wasser übergossen, durch starkes Umschütteln gleichmässig befeuchtet und die Mischung sodann in das Extractionsgefäss gespült. Um das Durchlaufen des Pulvers zu verhindern, hat dieses unten einen feinen Siebboden, der mit einer Scheibe Fliesspapier bedeckt wurde. Nach 12—16stündigem Digeriren wurde die Presse geschlossen und darauf langsam, in etwa 6—8 Stunden, 1 Liter Flüssigkeit abgedrückt. Zu den Versuchen wurden theils im Saft, theils mit Dampf geschälte Rinden verwendet. In angegebener Weise ausgeführt wurden folgende Resultate erhalten:

1869. Im Saft geschält.			1870. Mit Dampf geschält.		
Camper I.	8,17	Proc.	Januar	6,46	Proc.
Camper II.	8,24	«	Februar	6,64	«
Camper III.	8,63	«	März	5,99	«
Camper IV.	8,24	«	April	6,47	«
1870.			Juli	7,40	«
Mosel	8,52	«			
Endlichhofen	8,34	«			
Niederwald	8,54	«			

Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass die im Saft geschälten Rinden eine grössere Menge leicht ausziehbaren Gerbstoffs enthalten, als die mit Dampf geschälten. Allein in allen Versuchen war die Erschöpfung der Rinden nicht vollständig, das zweite und dritte Liter etc., welche abgedrückt wurden, enthielten immer noch bestimmbare Mengen von Gerbstoff. Folgender Versuch diene zum Beleg:

1) 20 Grm. Camper Rindenpulver Nr. III wurden wie oben angegeben behandelt und nach 16stündigem kaltem Digeriren das erste Liter langsam abgedrückt. Gerbstoffgehalt . . . . . . 8,17 Proc.
2) Das zweite Liter war noch ziemlich stark gelb gefärbt. Eisenlösung bewirkte tiefe Blaufärbung und salmiakhaltige Leimlösung gab Fällung. Der Gerbstoffgehalt betrug noch . . . . 0,67 «
3) Das dritte Liter, gelb gefärbt, zeigte mit Eisenlösung geprüft ziemlich starke Reaction. Gerbstoffgehalt . . 0,21 «

4) Das vierte Liter, schwach gelb gefärbt, gab mit Eisenlösung sehr deutliche Reaction. Gerbstoffgehalt . . 0,18 Proc.

5) Das extrahirte Rindenpulver wurde darauf aus der Presse in einen Kolben gespült und mit 3/4 Liter Wasser 3/4 Stunden lang gekocht. Der zum Liter aufgefüllte Auszug war nach dem Filtriren ziemlich tief gelb gefärbt. Eisenlösung gab starke Reaction und salmiakhaltige Leimlösung bewirkte deutliche Trübung, der bald der Niederschlag folgte. Gerbstoff wurde gefunden . . 0,74 "

Die Gesammtmenge sämmtlicher Auszüge an Gerbstoff beträgt mithin . . . . 9,97 Proc.,

während durch einmaliges Auskochen von 20 Grm. derselben Rinde mit 3/4 Liter Wasser nur 8,8 Proc. Gerbstoff erhalten wurden.

5) Kalte Extraction in der Real'schen Presse und wiederholtes Auskochen der kalt extrahirten Rindenpulver. Diese Versuche sollten feststellen, ob ein Auskochen der bereits kalt extrahirten Rindenpulver schneller zu vollständiger Erschöpfung führte als ein weiteres Behandeln in der Real'schen Presse. 20 Grm. bei 100° getrocknetes Rindenpulver wurden genau wie oben angegeben in der Real-schen Presse behandelt. Nachdem 1 Liter Extract abgedrückt war, wurde der Rückstand 3/4 Stunden mit 3/4 Liter Wasser ausgekocht, nach dem Erkalten filtrirt, bis zu einem Liter Extract ausgewaschen und das Rindenpulver sodann zum 2. und 3. Mal je mit 3/4 Liter Wasser 3/4 Stunden lang ausgekocht.

Die so erhaltenen Resultate sind folgende:

1) 20 Grm. einer im Januar 1870 mitDampf geschälten Rinde wurden wie angegeben in der Real'schen Presse behandelt und 1 Liter Extract abgedrückt. Gerbstoffgehalt . . . . 5,70 Proc.

2) Der Rückstand von 1 wurde mit 3/4 Liter Wasser 3/4 Stunden lang ausgekocht und zu 1 Liter Extract ausgewaschen. Gerbstoffgehalt . . . . 2,29 "

3) Der Rückstand von 2 in derselben Weise wieder ausgekocht. Filtrat gelb gefärbt, mit Eisenlösung ziemlich starke Reaction. Gerbstoffgehalt . . . . . . 0,63 "

4) Der Rückstand von 3 abermals 3/4 Stunden mit 3/4 Liter Wasser, dem 10 CC. verdünnte Phosphorsäure zugesetzt waren, ausgekocht. Filtrat schwach gelb, mit Eisen deutliche Reaction gebend. Gerbstoffgehalt . 0,41 "

Die Gesammtmenge sämmtlicher Extraction an Gerbstoff beträgt mithin . . . . 9,03 Proc.,

während durch einmaliges Auskochen nur 8,03 Proc. erhalten wurden. — Derselbe Versuch wiederholt mit Camper im Saft geschälter Lohe Nr. III:

1) 20 Grm. in der Real'schen Presse zu einem Liter ausgezogen	8,34	Proc.
2) Erste Auskochung des Rückstandes	1,64	«
3) Zweite Auskochung des Rückstandes von 2	0,29	«
4) Dritte Auskochung nach Zusatz von 10 CC. verdünnter Phosphorsäure	0,20	«
Gesammter Gerbstoffgehalt sämmtlicher Auszüge	10,47	Proc.

Es geht aus allen diesen Versuchen unzweifelhaft hervor, dass in den Eichenrinden neben einem leicht löslichen, durch kaltes Wasser leicht ausziehbaren, Gerbstoff auch noch eine schwerer lösliche Modification vorkommt, welche der mit kaltem Wasser erschöpften Rinde nur sehr schwer durch Auskochen entzogen werden kann, und ebenso scheint nach den mitgetheilten Versuchen die eine Rinde eine geringere, die andere eine grössere Menge dieser schwerlöslichen Gerbstoffmodification zu enthalten.

Die im Januar mit Dampf geschälte Rinde ergab:

1) Leicht extrahirbaren Gerbstoff	5,70	Proc.
2) Schwer extrahirbaren Gerbstoff	3,33	«
	9,03	Proc.

Die im Saft geschälte Camper Rinde dagegen lieferte:

1) Leicht extrahirbaren Gerbstoff	8,34	Proc.
2) Schwer extrahirbaren Gerbstoff	2,13	«
	10,47	Proc.

Aus diesen Thatsachen geht ferner hervor, dass eine und dieselbe Rinde je nach der gewählten Extractionsmethode einen verschiedenen Gehalt an Gerbstoff nothwendig ergeben muss, kommt es ja allein darauf an, ob die gesammte Menge der schwer extrahirbaren Gerbstoffmodification vollständig mit in Lösung kommt oder nicht. So lieferte die Camper Saftlohe Nr. III nach den verschiedenen Extractions-Methoden behandelt folgende Gerbstoffprocente:

1) Durch einmaliges Auskochen in angegebener Weise	8,80	Proc.
2) Durch Behandeln in der Real'schen Presse, wenn 20 Grm. zu einem Liter ausgezogen wurden	8,34	«
	8,63	«
	8,17	«

3) Durch Behandeln in der Real'schen Presse, wenn 20 Grm. zu 4 Liter ausgezogen wurden . . . . 9,23 Proc.

4) Durch Behandeln in der Real'schen Presse, wenn 20 Grm. zu 4 Liter ausgezogen und der Rückstand $^3/_4$ Stunden mit $^3/_4$ Liter Wasser ohne Säurezusatz ausgekocht wurde . . . . 9,97 "

5) Durch Behandeln in der Real'schen Presse, wenn 20 Grm. zu 1 Liter ausgezogen und der Rückstand einmal mit $^3/_4$ Liter $^3/_4$ Stunden ohne Säurezusatz gekocht wurde . . . . 10,27 "

6) Durch Behandeln in der Real'schen Presse, wenn 20 Grm. zu einem Liter ausgezogen und der Rückstand noch 2mal mit je $^3/_4$ Liter Wasser $^3/_4$ Stunden lang gekocht wurde . . . . 10,27 "

7) Durch Behandeln in der Real'schen Presse, 20 Grm. zu einem Liter und zweimaliges Auskochen ohne Säure und einmaliges mit Zusatz von 10 CC. verdünnter Phosphorsäure . . . . 10,47 "

Unter solchen Verhältnissen muss zunächst die Frage entschieden werden: Welcher Gerbstoff kommt bei dem üblichen Gerbverfahren zur Wirkung, hat die chemische Analyse ihr Augenmerk nur auf die leicht extrahirbare Modification zu richten oder auf beide? Selbstverständlich kann diese Frage nur entschieden werden durch vergleichende Analysen möglichst verschiedener Lohrinden vor Beginn und nach Beendigung des Gerbeprocesses. Es wird sich dann zeigen, welche Extractionsmethode sich für die praktischen Bedürfnisse der Lederfabrikanten am meisten empfiehlt.

Da die Extractionsmethoden 4, 5, 6, 7 nur geringe Differenzen in den erhaltenen Resultaten zeigen, so wählte ich zu meinen Analysen zunächst das Verfahren 5. Von jeder Rinde wurden 20 Grm. bei 100^0 getrocknetes Pulver mit 200 CC. Wasser gründlich befeuchtet, die Mischung in die Presse gespült und nach 16stündigem Maceriren ein Liter Extract abgedrückt. Das kalt extrahirte Rindenpulver wurde sodann in einen Kolben gebracht und mit $^3/_4$ Liter Wasser ohne Säurezusatz $^3/_4$ Stunden lang gekocht. Jedes Extract wurde für sich untersucht und das erhaltene Resultat getrennt aufgeführt.

In Wiederholungsfällen fallen die Resultate genügend übereinstimmend aus, wie folgende Zahlen zeigen. A ist der leicht lösliche, B der schwer lösliche Gerbstoff.

		I.	II.
Camper Saftlohe . .	A.	8,22 Proc.	8,24 Proc.
	B.	1,29 «	1,35 «
		9,51 Proc.	9,59 Proc,
Januar Dampflohe . .	A.	6,34 Proc.	6,46 Proc.
	B.	2,23 «	1,99 «
		8,57 Proc.	8,45 Proc.
März Dampflohe . .	A.	5,99 Proc.	6,10 Proc.
	B.	2,29 «	2,50 «
		8,28 Proc.	8,60 Proc.
Mai Saftlohe . . .	A.	8,34 Proc.	8,74 Proc.
	B.	1,59 «	1,17 «
		9,93 Proc.	9,91 Proc.
April Dampflohe . .	A.	6,47 Proc.	6,67 Proc.
	B.	2,17 «	2,17 «
		8,64 Proc.	8,84 Proc.

Schliesslich versuchte ich auch noch die Extractionen bei höherer Temperatur auszuführen. Zu diesem Zweck wurden je 20 Grm. Rindenpulver mit $^3/_4$ Liter Wasser in einem kleinen papinianischen Digestor $^1/_2$ bis 1 Stunde lang bei 120° C. gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt zu einem Liter verdünnt, filtrirt und mit der so erhaltenen Lösung die Bestimmungen ausgeführt. Allein wie die folgenden Analysen beweisen, fielen die Resultate geringer als wie nach dem obigen Verfahren aus, einerlei ob im Saft oder mit Dampf geschälte Rinden dem Versuch unterworfen wurden.

	Im Papin'schen Digestor 1 Stunde lang bei 120° ausgezogen.	Kalt in der Real'schen Presse ausgezogen.	Kalt in der Presse ausgezogen und der Rückstand $^3/_4$ Stunden lang ausgekocht.
A. Camper, im Saft geschälte Rinde	7,87 Proc.	8,17 Proc.	In der Presse 8,63 Proc.
	7,40 «	8,63 «	Durch Auskoch.
	7,99 «	8,46 «	des Rückstandes 1,64 «
			10,27 Proc.

		Im Papin'schen Digestor 1 Stunde lang bei 120° ausgezogen.	Kalt in der Real'schen Presse ausgezogen.	Kalt in der Presse ausgezogen und der Rückstand $^3/_4$ Stunden lang ausgekocht.	
B.	Mosel, im Saft geschälte Rinde	8,70 Proc.	8,52 Proc.	. . .	A. 8,52 Proc.
					B. 1,47 «
					9,99 Proc.
C.	Dampf-Lohe März	7,99 Proc.	5,99 Proc.	A. 5,99 Proc.	6,10 Proc.
		7,87 «	6,10 «	B. 2,29 «	2,50 «
				8,28 Proc.	8,60 Proc.
D.	Dampf-Lohe April	7,87 Proc.	6,11 Proc.	. . .	A. 6,11 Proc.
					B. 2,29 «
					8,40 Proc.

Da sämmtliche in dem Papin'schen Digestor dargestellten Auszüge nicht allein eine tief braune Farbe zeigten, sondern auch einen geringeren Gehalt an Gerbstoff ergaben, als die nach der oben genannten Methode durch Ausziehen in der Presse und Auskochen des Rückstandes erhaltenen Extracte, so liegt die Vermuthung nahe, dass der Gerbstoff bei 120° C. vielleicht schon eine theilweise Zersetzung erleidet und verfolgte ich daher diese Versuche vor der Hand nicht weiter. — Jedenfalls ist die Gefahr einer theilweisen Zersetzung des Gerbstoffs bei der von mir befolgten Extractionsmethode sehr gering, da bei weitem der grösste Theil des Gerbstoffs durch kalte Extraction bei Luftabschluss gewonnen und nur der weit geringere, schwerer extrahirbare Theil durch Auskochen dem bereits kalt erschöpften Rindenpulver entzogen wird.

Ueber die wichtigsten Bestimmungsmethoden des Arsens in gewichtsanalytischer Beziehung.

Von

R. E. O. Puller.

In dieser Abhandlung*) habe ich mir die wichtigsten Bestimmungsmethoden in gewichtsanalytischer Beziehung zum Gegenstande meiner Untersuchungen genommen und zwar die 3 Methoden, die am häufigsten in der analytischen Chemie zur Bestimmung des Arsens angewandt werden:

I. Die Bestimmung als Arsentrisulfid.

II. Die Bestimmung als arsensaure Ammoniakmagnesia resp. als Magnesiumpyroarseniat.

III. Die Bestimmung als arsensaures Uranoxyd.

I. Bestimmung als Arsentrisulfid (As_2S_3).

Das Arsentrisulfid bildet, wie es aus sauren Arsenlösungen durch Fällen mittelst Schwefelwasserstoffs erhalten wird, einen gelben Niederschlag, der in Wasser wie auch in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser fast vollständig unlöslich ist (1 Theil desselben löst sich nach den Untersuchungen von Fresenius in 1 Million Theilen Wasser).

Mit Wasser gekocht oder damit stehen gelassen, tritt eine partielle Zersetzung ein, die aber sehr gering ist ($As_2S_3 + 3H_2O = 3H_2S + As_2O_3$).

Die Umwandlung ist so unbedeutend, dass es ohne merkliche Veränderung mit Wasser ausgewaschen werden kann.

Es löst sich leicht in Alkalien, kohlensauren Alkalien, Schwefelalkalien und in saurem schwefligsaurem Kali. Mit den beiden ersten findet eine Lösung eines Oxy- und eines Sulfosalzes statt, mit dem dritten die Bildung eines Sulfosalzes, in dem das Arsentrisulfid die Rolle der Sulfosäure übernimmt.

---

*) Die in dieser Abhandlung gebrauchten Atomgewichte sind folgende: H = 1, O = 16, S = 32, Mg = 24, Na = 23, P = 31, N = 14, As = 75.

Es färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth, ist leicht schmelzbar und bei abgehaltener Luft unzersetzt flüchtig.

Es lagen bei der Bestimmung verschiedene Fragen zur Beantwortung vor, wenn das Thema nach allen Richtungen erschöpft werden sollte:

1. Ist die Bestimmung als $As_2 S_3$ genau dem Arsengehalte entsprechend, oder ist die Löslichkeit so bedeutend, dass ein wägbarer Verlust entsteht?

2. Ist das Trocknen bei 100° ein vollständiges und ist ein Steigen der Temperatur statthaft?

3. Ist ein Säurezusatz nöthig und wie stark? Wird durch vermehrten Säurezusatz die Leichtigkeit der Fällung in beträchtlichem Maasse befördert?

4. Ist der in den meisten Fällen mit in Fällung gehende Schwefel vollständig durch Lösungsmittel wie Kohlenstoffdisulfid zu entfernen und welche Art des Ausziehens empfiehlt sich am meisten?

5. Ist der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff in Lösungen, die Arsensäure enthalten, entsteht, Arsenpentasulfid ($As_2 S_5$) oder Trisulfid ($As_2 S_3$) + Schwefel und lässt sich der Schwefel auch in diesem Falle durch Schwefelkohlenstoff ausziehen?

6. Ist die Bestimmung auf indirectem Wege bei Gegenwart einer bedeutenden Menge Schwefel genau genug, um als brauchbare Bestimmung gelten zu können?

Es wurde auf's Sorgfältigste eine Lösung von bestimmtem Arsengehalte hergestellt, indem man von chemisch reiner, vollständig trockner und zu dem Zweck erst erhitzter arseniger Säure ausging. Die Lösung enthielt 4 Grm. arsenige Säure, die in Kalilauge gelöst, mit HCl schwach sauer gemacht (zur vollständigen Neutralisation von 10 CC. waren 3 CC. $^1/_5$ Normalnatronlauge erforderlich) und mit destillirtem Wasser auf 1 Liter verdünnt wurde.

I. Versuch. 50 CC. der gestellten Lösung wurden mit 25 CC. Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,112 — 1,12) versetzt, auf 500 CC. verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach anderthalb Stunden war die Fällung vollständig und es wurde das Arsentrisulfid abfiltrirt, das Filtrat bei Seite gesetzt. Das am Glase und Einleitungsrohr anhaftende Schwefelarsen wurde in Ammon gelöst, eingedampft und dem übrigen zugefügt. Das auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes

Filter gebrachte Schwefelarsen wurde bei 100° getrocknet. Die Trocknung und Wägung des Arsentrisulfids sind sehr sorgfältig auszuführen, da dasselbe noch stärker hygroskopisch ist als das Papier, und man darf den gefundenen Gewichtswerth nicht eher als richtig betrachten, als bis zwei aufeinander folgende Wägungen, zwischen denen mehrere Stunden verflossen sind, genau das nämliche Gewicht ergeben haben. Dieses so gewogene Filter wurde mit Schwefelkohlenstoff, der beim Abdampfen keinen Rückstand gab und nach längerem Schütteln mit Quecksilber mehrmals rectificirt worden war, ausgezogen und so von dem anhaftenden Schwefel befreit. Letzterer wurde als Controlversuch durch Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs bestimmt und das mit Kohlenstoffdisulfid behandelte Filter wieder getrocknet und gewogen.

Da in 50 CC. der Lösung 0,200 Grm. As_2O_3 enthalten, musste das erhaltene Schwefelarsen 0,24848 Grm. betragen.

Gefunden wurden an $As_2S_3 + S = 0{,}2528$ Grm.
An Schwefel wurden erhalten $= 0{,}0050$ "

$As_2S_3 = 0{,}2478$ Grm.

Das auf dem Filter befindliche Schwefelarsen betrug nach dem Ausziehen mit Kohlenstoffdisulfid: $As_2S_3 = 0{,}2479$ Grm.

Ein zweiter Versuch gab ähnliche Resultate:

$As_2S_3 + S = 0{,}2810$ Grm.
$S = 0{,}0032$ "

$As_2S_3 = 0{,}2478$ Grm.

Das nach dem Behandeln mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Arsentrisulfid betrug: 0,2477 Grm.

Dieses in beiden Fällen erhaltene Arsentrisulfid wurde auf seine Reinheit auf folgende Weise untersucht: Es löste sich vollständig in kohlensaurem Ammon. Ebenso trat in kohlensaurem Natron eine vollständige Lösung ein. Erhitzt war es ohne Rückstand flüchtig. Um die Frage zu beantworten, ob Arsentrisulfid, einer höheren Temperatur ausgesetzt — vorausgesetzt, dass nicht die der Verflüchtigung erreicht wird — eine Gewichtsabnahme erleidet, wurde das bei 100° getrocknete und keinen Gewichtsverlust mehr erleidende Arsentrisulfid im Kohlensäurestrom ca. 20 Minuten lang im Luftbade einer Temperatur von 120°—130° ausgesetzt, ohne Gewichtsverlust zu erleiden. Der Versuch gab dasselbe Resultat bei 150°—160° angestellt. Die Operation wurde in einem Schiffchen ausgeführt, das in eine Röhre eingeschoben wurde, durch

welche ein continuirlicher Kohlensäurestrom geleitet wurde. Es genügt also ein Trocknen bei 100° vollständig, um alle anhaftende Feuchtigkeit zu beseitigen und es kann das Trocknen sogar bei einer bedeutend höheren Temperatur stattfinden, ohne dass daraus ein Verlust erwächst.

Es wurde jetzt das bei Seite gestellte Filtrat untersucht. Es hatte nach einigen Tagen eine reichliche Abscheidung stattgefunden. Sie wurde abfiltrirt und getrocknet. Durch wässriges Ammon trat keine Lösung ein. Der durch Eindampfen erhaltene, sowie auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand ergab sich bei der Behandlung mit Kohlenstoffdisulfid als Schwefel, denn es erfolgte eine vollständige und leichte Lösung.

Das Filtrat wurde erhitzt, ohne dass eine Abscheidung von Arsentrisulfid stattgefunden, auch bei weiterem Einleiten von H_2S trat keine Fällung ein. Mit Natronlauge wurde neutralisirt und eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und abermals Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es wurde auch jetzt keine Abscheidung bemerkt. Ich konnte also den Verlust von einigen Decimilligrammen der Arbeit zuschreiben, nachdem festgestellt, dass weder Schwefelarsen in Lösung gegangen, noch sich später abgeschieden hatte.

II. Versuch. Es wurden wieder 50 CC. der obigen Lösung mit 25 CC. HCl versetzt, zu 500 CC. verdünnt und $1^1/_2$ Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Am Ende der Operation wurde eine Stunde Kohlensäure eingeführt, um den überschüssigen H_2S möglichst zu vertreiben. Die übrigen Manipulationen waren wie im vorigen Versuch.

Es wurden 2 Versuche angestellt:

	I.	II.	
$As_2S_3 + S =$	0,2484	0,2491	Grm.
$S =$	0,0002	0,0001	«
	0,2482	0,2490	Grm.
As_2S_3 nach dem Ausziehen mit CS_2	0,2483	0,2492	«

Es wurden dieselben Versuche in Betreff der Reinheit des erhaltenen Schwefelarsens gemacht, doch blieb bei dem zweiten Versuche, wo ich 0,2492 As_2S_3 erhielt, ein kleiner Glührückstand, der bei näherer Untersuchung als Staub erkannt wurde, da er weder in Wasser noch Säuren gelöst wurde und in der Flüssigkeit suspendirt blieb. Da der Versuch quantitativ ausgeführt wurde, konnte die Berichtigung vorgenommen werden, die sich nach folgender Rechnung ergibt:

In Arbeit genommen wurden 0,2056 Grm. As_2S_3, als Rückstand erhalten

0,0011 Grm., was auf das Ganze berechnet 0,0013 Grm. ausmacht, wonach sich der gefundene Werth an $As_2 S_3$ auf 0,2479 Grm. stellt.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dass die Bestimmung als $As_2 S_3$ als eine sehr genaue bezeichnet werden kann und dass die Löslichkeitsverhältnisse nicht der Art sind, dass daraus ein wägbarer Fehler erwachsen könnte. Das Einleiten von CO_2 ist von nicht unbedeutendem Nutzen, da in diesem Falle die Behandlung mit CS_2 beinahe vernachlässigt werden konnte.

III. Versuch. Zur Erledigung der dritten Frage, welche Säuremenge zur Ausfällung nöthig sei, wurde der Versuch mit 10 CC. Chlorwasserstoffsäure ausgeführt, wobei die anderen Bedingungen dieselben blieben. Die Fällung war eine vollständige, wie sowohl das Gewicht des getrockneten und mit Kohlenstoffdisulfid behandelten Niederschlages ergab als auch das Filtrat, in dem durch ferneres Einleiten von H_2S weder ein Niederschlag entstand, noch sich ein solcher bildete, als das Einleiten bei vermehrtem Säurezusatz ausgeführt wurde. Zu einer neuen Probe von 50 CC. wurde keine Säure zugefügt, sondern in die schwach saure Lösung (s. o.) H_2S eingeleitet. Selbst nach fünfstündigem Einleiten war nur eine geringe Fällung eingetreten, weshalb der Versuch unterbrochen, 5 CC. HCl zugesetzt und von Neuem H_2S zugeführt wurde.

Es trat auch jetzt die Fällung nur langsam ein, die aber nach 3—4 Stunden vollständig war, wie das Filtrat bewies, das, nachdem noch 10 CC. HCl zugefügt und abermals mit Schwefelwasserstoff behandelt, keine Abscheidung von Arsentrisulfid erlitt. Auch trat nach längerem Stehen keine Schwefelarsenabscheidung ein.

Es wurden noch weitere Versuche mit einem Zusatze von 30 CC., 40 CC. und 50 CC. Salzsäure ausgeführt, ohne jedoch von beschleunigender Wirkung auf die Fällung zu sein.

Daraus geht hervor, dass das Einleiten von H_2S in eine arsenige Säure enthaltende Lösung zum Behufe der Abscheidung als Arsentrisulfid stark sauer sein muss, dass aber ein grösserer Zusatz ohne fördernden Nutzen ist.

IV. Versuch. Es wurden 50 CC. unter denselben Bedingungen der Fällung mit H_2S ausgesetzt, nur dass 10 CC. Eisenchloridlösung (enth. 0,740 Grm. Fe_2O_3) zugesetzt worden waren. Nach 2 Stunden war die Fällung vollständig. Dem As_2S_3 war natürlicherweise eine Menge Schwefel beigemengt, der durch Reduction des Eisenchlorids in den Niederschlag gegangen $2 FeCl_3 + H_2S = 2 FeCl_2 + 2 HCl + S$.

Ob die Fällung vollständig, wurde auf die oben angeführte Weise ermittelt.

Der getrocknete Niederschlag wurde mit CS_2 ausgezogen und, um die Frage zu entscheiden, ob der Schwefel sich durch CS_2 vollständig ausziehen lasse, wurde erst das Schwefelarsen mit dem Schwefel gewogen, darauf später nach dem Ausziehen und zur Controle der Schwefel, der durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und durch Verdampfen desselben erhalten wurde: Es wurden zum Ausziehen 125 CC. CS_2 gebraucht. Beim Abdestilliren der letzten 10 CC. blieb kein Schwefel mehr als Rückstand, der Niederschlag war also nun frei von Schwefel anzusehen. Es wurden 2 Niederschläge der Untersuchung unterworfen:

	I.	II.	
$As_2S_3 + S =$	0,3948	0,3990	Grm.
$S =$	0,1450	0,1508	«
$As_2S_3 =$	0,2498	0,2482	Grm.
Das As_2S_3 nach der Behandlung mit CS_2 wog	0,2497	0,2480	«.

Bei der Untersuchung auf die Reinheit des erhaltenen Schwefelarsens ergab der erste Versuch einen kleinen Glührückstand, deshalb wurde im Kohlensäurestrom geglüht und der Ueberschuss als Unreinigkeiten gefunden. Bei 0,1571 Grm. As_2S_3 ergab sich ein Rückstand von 0,0011 Grm., was auf das Ganze berechnet 0,0017 Grm. ausmacht, wodurch sich der Werth auf 0,2481 Grm. As_2S_3 stellt.

Um die zeitraubende Arbeit des Trocknens zu ersparen, wurde ein Verdrängen des Wassers durch Alkohol oder Aether, oder erst durch Alkohol und dieses durch Aether versucht. Es wurde gefunden, dass hierdurch kein Vortheil erwächst; denn abgesehen von der Mühe des Verdrängens mischt sich das Kohlenstoffdisulfid nicht oder nur schlecht mit den angewandten Flüssigkeiten und würde ein nur unvollständiges Ausziehen bewirken. Es wurde versucht, das Schwefelarsen vom Filter möglichst abzulösen und in einem Bechergläschen mit Schwefelkohlenstoff zu digeriren. Obgleich diese Methode zu sehr guten Resultaten führte, so kommt sie doch an Einfachheit und Bequemlichkeit nicht mit der überein, den vorher scharf getrockneten Niederschlag von As_2S_3 und S direct auf dem Filter mit Kohlenstoffdisulfid zu behandeln, wobei man die ersten 50 CC. in Portionen von 10 CC. und verschiedene Male zum Uebergiessen anwendet. Die späteren Mengen lässt man nach und nach zu 5 und 10 CC. durchlaufen, um die letzten Spuren des Schwefels zu beseitigen.

V. Versuch. Es wurden 50 CC. der Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht, Chlor eingeleitet, zum Behufe der Oxydation der As_2O_3 zu As_2O_5, dann Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, zur Vertreibung des Chlors im Wasserbade erhitzt, die Lösung auf 500 CC. verdünnt und in die stark saure Flüssigkeit bei einer Temperatur von 70° Schwefelwasserstoff eingeführt. Nach zweistündigem Einleiten war die Fällung vollständig, wie die spätere Behandlung des Filtrates bewies, das weder nach 24 Stunden Arsentrisulfid abgesetzt hatte, noch durch ferneres Einleiten von H_2S eine Fällung erlitt.

Der Versuch wurde zweimal ausgeführt und versucht, den Schwefel durch kaltes Kohlenstoffdisulfid auszuziehen:

$As_2S_3 + S =$	0,3790	0,3722	Grm.
Es wurde mit 80 CC. CS_2 ausgezogen und gefunden	0,3551	0,3533	«
Nach einer Behandlung mit abermals 60 CC. CS_2 wurde wieder gewogen	0,3428	0,3421	«

Es wurde jetzt der Versuch aufgegeben und folgende Fragen der Beantwortung unterzogen:

1) Ist der gefallene Niederschlag As_2S_3 oder As_2S_5?

2) Ist der Schwefel, der durch Reduction der As_2O_5 entsteht von anderer Beschaffenheit als der beim Eisenchlorid ausgeschiedene, d. h. ist derselbe überhaupt mit Schwefelkohlenstoff ausziehbar?

VI. Versuch. Es wurden 50 CC. der gestellten Lösung mit 25 CC. HCl. sauer gemacht, nachdem wie im vorigen Versuche durch Behandeln mit Cl die arsenige Säure in Arsensäure übergeführt worden war, dann bei gewöhnlicher Temperatur H_2S eingeleitet. Es trat eine Trübung ein. Am andern Morgen hatte sich ein gelber Niederschlag abgeschieden, der der Farbe nach als As_2S_3 erkannt und zur weiteren Constatirung folgender Untersuchung unterworfen wurde.

Eine Probe, mit Ammonlösung behandelt, löste nur einen kleinen Theil des Niederschlags. Das Ungelöste wurde von Schwefelkohlenstoff vollständig aufgenommen. Eine andere Probe gab mit warmem Schwefelkohlenstoff ausgewaschen einen kleinen Rückstand, der in Ammon vollständig löslich war. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Silbernitrat versetzt, das Silbersulfid abfiltrirt und mit Salpetersäure vorsichtig bis zur vollständigen Neutralisation versetzt.

Es entstand ein Niederschlag von gelbem Silberarsenit, der kein braunes Silberarseniat enthielt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung

enthielt nach einem Versuche, der mit Silbernitrat angestellt wurde, neben Arsensäure viel arsenige Säure. Diese Versuche wurden in analoger Weise mehrmals wiederholt und jedesmal trat dieselbe Erscheinung auf, nur dass nach und nach die Schwefelabscheidung geringer, dagegen die des Schwefelarsens bedeutender wurde. Zuletzt durch Schwefelwasserstoff das Arsen vollständig ausgefällt, war in dem gut ausgewaschenen und in Ammon gelösten Niederschlage, nachdem $AgNO_3$ zugefügt und das Silbersulfid abfiltrirt worden war, kein Silberarseniat in der durch Salpetersäure neutralisirten Lösung nachzuweisen.

Hieraus ist der Schluss zu ziehen, dass eine mit HCl angesäuerte Lösung von arsensaurem Alkali, wie schon H. Rose angegeben, durch Schwefelwasserstoff erst reducirt wird zu arseniger Säure, die dann der gewöhnlichen Art der Umwandlung in As_2S_3 anheimfällt:

$$As_2O_5 + 2\,H_2S = As_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,S.$$
$$As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O.$$

Man erhält also ein Gemenge von As_2S_3 mit freiem Schwefel, der mechanisch beigemengt und durch Kohlenstoffdisulfid beseitigt werden kann.

Dass es mir nicht gelang, denselben zu entfernen, wurde mir klar, als ich den Niederschlag in Ammon löste. Der Schwefel blieb meist ungelöst zurück und zwar grösstentheils in Form von kleinen zusammengeballten Körnchen, in welchen Zustand er durch das Erhitzen übergegangen war. In dieser Form musste natürlich der Schwefel dem kalten Ausziehen durch Kohlenstoffdisulfid lange widerstehen können.

Es wurde deshalb der im 5. Versuche erhaltene Niederschlag möglichst vom Filter genommen und mit warmem Schwefelkohlenstoff behandelt. Es wurden jedesmal 20 CC. mit dem Niederschlage im Wasserbade erwärmt und dieses mit je 20 CC. dreimal wiederholt, dann wieder auf's Filter gespült und nochmals 4mal mit 10 CC. Schwefelkohlenstoff abgewaschen d. h. bis kein Rückstand beim Verdampfen desselben blieb. Das Resultat war ein sehr gutes:

	I.	II.
Gefunden wurden As_2S_3	0,2474	0.2481 Grm.

Dass das erhaltene Produkt, reines Schwefelarsen war, wurde durch kohlensaures Ammon und durch Verdampfen in einer Porzellanschale dargethan.

VII. Versuch. Es wurden wieder 50 CC. auf die in den vorigen Versuchen angegebene Weise mit Cl behandelt und zum Fällen mit H_2S vorbereitet, dann dasselbe in der Kälte eingeleitet. Es waren zur Fällung beinahe drei Tage erforderlich. Die Ausscheidung des Schwefels

sowohl als des Arsentrisulfids fand langsam und in sehr vertheiltem Zustande statt, so dass zu erwarten war, dass eine Extraction mit Kohlenstoffdisulfid sehr leicht gelingen würde, welche Ansicht auch der Versuch bestätigte. Es sei noch bemerkt, dass die Schwefelabscheidung in der Fällung bei gewöhnlicher Temperatur beinahe der theoretischen Menge entspricht, die die Formel $As_2O_5 + 5H_2S = 5H_2O + As_2S_3 + 2S$ vorschreibt; denn in dem einen Falle wurden 0,3350, in dem andern 0,3330 Grm. $As_2S_3 + S$ gefunden, die nach der Berechnung 0,3323 Grm. ausmachen sollten.

VIII. Versuch. Um nun die Operation des Ausziehens durch CS_2 zu vereinfachen, wurde der abfiltrirte Niederschlag gleich mit wässrigem Ammon gelöst, die Lösung wieder mit Salzsäure gefällt. Der in Ammon nicht lösliche Rückstand war Schwefel, der durch Ammon nicht gelöst wird, mit Ausnahme eines kleinen Theils, der aber leicht durch CS_2 beseitigt werden kann.

Dieses merkwürdige Verhalten des Schwefels gegen Ammon hat darin seinen Grund, dass, obgleich der Schwefel in reinem Ammon nicht löslich, sich derselbe in der Lösung des Ammons und Schwefelarsens etwas löst und dort zur Bildung von Sulfosalzen verwandt wird. Es wurden 3 Niederschläge nach obigem Verfahren mit Ammon behandelt, mit Salzsäure ausgefällt und durch Kohlenstoffdisulfid ausgezogen. In Nr. I. war die Schwefelabscheidung durch einen Zusatz von Eisenchloridlösung, in Nr. II. und Nr. III. durch die Anwendung von Arsensäure bedingt.

	I.	II.	III.	
$As_2S_3 + S$, nachdem schon in Ammon gelöst und mit HCl gefällt . . .	0,2822	0,2841	0,2898	Grm.
Nachdem Ausziehen mit warmem Schwefelkohlenstoff	0,2479	0,2490	0,2487	Grm.

Erhitzt gab Nr. I. keinen wägbaren Rückstand, Nr. II. in 0,1254 Grm. einen Rückstand von 0,0005 Grm., was für Nr. II. 0,24813 Grm. As_2S_3 ausmacht, Nr. III. gab in 0,2005 Grm. einen solchen von 0,0008 Grm., was für Nr. III. 0,24771 Grm. liefert.

IX. Versuch. Er beschäftigte sich mit der indirecten Bestimmung des Arsens aus dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage von Arsentrisulfid und Schwefel.

Man bringt beide auf ein getrocknetes, gewogenes Filter und trocknet bis zu constantem Gewicht. Darauf wird der Niederschlag oxydirt, der Schwefel als Baryumsulfat bestimmt und von dem Niederschlage abgezogen, wodurch der Gehalt an Arsen indirect gefunden wird.

Was die Oxydationsmethoden anbetrifft, so sind die wichtigsten:

1) Durch Erhitzen des Niederschlages mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Trotzdem es nicht zu läugnen ist, dass diess eins der kräftigsten Oxydationsmittel ist, so kann doch in diesem Falle nur dann Gebrauch davon gemacht werden, wenn die Bestimmung als Ammoniummagnesiumarseniat zur Controle nicht gemacht werden soll, da sich meist etwas Arsen als Arsentrichlorid verflüchtigt.

2) Durch Salpetersäure. Wenn man zur Oxydation Salpetersäure anwendet, kommt man bei rother rauchender zu einem schnellen und guten Resultat. Bei der rauchenden Säure liegt der Siedepunkt unter dem Schmelzpunkte des Schwefels, wodurch er nicht in den flüssigen Zustand übergehen kann. Man führt die Operation am besten im Wasserbade aus, oxydirt erst den gut getrockneten Niederschlag und behandelt dann das Filter auf dieselbe Art.

Auch kann man letzteres mit Ammon ausziehen, das Ammon verdampfen und das zurückgebliebene Schwefelarsen oxydiren. Bei der heftig auftretenden Reaction ist die Anwendung eines Schälchens nicht zu empfehlen, da dann ein Verlust nicht zu vermeiden ist. Am besten ist die Anwendung eines Kölbchens, dem man einen Trichter aufgesetzt hat, da dann ein Herausspritzen der Flüssigkeit möglichst vermieden wird und durch den Verschluss, den der Trichter herbeiführt, eine nicht so schnelle Verflüchtigung des Oxydationsmittels möglich ist.

3) Die dritte Methode ist die der Oxydation durch Cl. Der Process geht ziemlich glatt von statten, wenn man einen mässigen, anhaltenden Strom hervorbringt. Man löst den Niederschlag in Kalilauge und leitet Cl in die stark alkalische Lösung, indem man die Einwirkung durch eine mässige Temperaturerhöhung unterstützt. Da wir es hier mit einer alkalischen Lösung zu thun haben, kann von einer Verflüchtigung als Arsentrichlorid nicht die Rede sein.

In den meisten Fällen findet man für den Schwefel einen zu hohen Werth und dadurch beim Abzuge des Schwefels zu wenig Arsen, was darin seinen Grund hat, dass das Baryumsulfat bei Gegenwart von chlorsauren Salzen, Chloralkalien, salpetersauren Alkalien etc. etwas von diesen Salzen mit in die Fällung zieht, wie die Arbeit von Fresenius: «Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure, vornehmlich bei Gegenwart salpetersaurer Alkalien»*) neuerdings nachwies.

*) Diese Zeitschr. 9, 52.

Man muss deshalb den erhaltenen Niederschlag von Baryumsulfat nochmals mit Natriumcarbonat umschmelzen oder mit verdünnter Salzsäure behandeln.

Ich nahm zu dem Versuche zweimal 50 CC. der gestellten Lösung in Arbeit, denen 10 CC. Eisenchloridlösung zugesetzt worden waren, fällte wie oben das Arsen als Arsentrisulfid, brachte den Niederschlag auf ein getrocknetes, gewogenes Filter und trocknete denselben bis zu constantem Gewicht:

1) Das Arsentrisulfid wurde in reinem KHO gelöst und durch Einleiten von Cl die Oxydation vorgenommen. Nachdem Chlorwasserstoffsäure in genügender Menge zugesetzt worden, wurde die Flüssigkeit durch Erhitzen im Wasserbade vom überschüssigen Chlor befreit, dann die Lösung auf 250 CC. gebracht und der Controle halber jedesmal 100 CC. getrennt behandelt zum Behufe der Fällung des Baryumsulfats:

$As_2S_3 + S = 0,4120$ Grm.

	Nr. I. 100 CC.	Nr. II. 100 CC.
$BaSO_4$	0,7569	0,7589 Grm.,

nach dem Umschmelzen mit Na_2CO_3: 0,7558 Grm. — nach dem Behandeln mit HCl: 0,7559 Grm.

$$\left.\begin{matrix} 233 : 32 \\ 100 : 250 \end{matrix}\right\} 0,7558 : x; \quad x = 0,2606 \text{ Grm. S.}$$

$$As_2S_3 + S = 0,4120,$$
$$S = 0,2606,$$
$$As = 0,1514 = 0,2483 \text{ Grm. } As_2S_3.$$

2) Es wurde der Niederschlag in rauchender Salpetersäure gelöst und die filtrirte Lösung mit Baryumnitrat gefällt, dann später mit Natriumcarbonat umgeschmolzen:

$A_2S_3 + S = 0,3943$ Grm.

$BaSO_4 = 1,7860$ Grm.,

nach dem Umschmelzen mit Na_2CO_3: $1,7771 = 0,2439$ Grm. S.

$$As_2S_3 + S = 0,3943,$$
$$S = 0,2439,$$
$$As = 0,1504 = 0,2470 \text{ Grm. } As_2S_3.$$

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Bestimmung des As_2S_3 an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt, da die gefundenen Werthe mit den berechneten sehr gut übereinstimmen.

Der Schwefel lässt sich vollkommen durch Kohlenstoffdisulfid beseitigen, wenn auch in manchen Fällen, wie bei der Arsensäure, wo durch die Anwendung von Wärme die Schwefelabscheidung körnig wird und die Einwirkung des CS_2 erschwert, die Operation eine sehr langwierige ist. In diesem Falle muss man den Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff digeriren. Am besten ist jedenfalls, bei grösseren Schwefelmengen den Niederschlag in Ammon zu lösen, mit Salzsäure zu fällen und den getrockneten Niederschlag dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff zu unterwerfen.

Es ist nicht zu verkennen, dass es zeitraubend und schwierig ist, die letzten Spuren des Schwefels durch Extraction mit CS_2 zu beseitigen. Um so erfreulicher ist es, dass die Methode der indirecten Bestimmung zu so befriedigenden Resultaten führt, wobei dann natürlich nicht verabsäumt werden darf, den erhaltenen schwefelsauren Baryt nochmals durch Umschmelzen mit Natriumcarbonat zu reinigen. Man hat es alsdann auch noch in der Hand, als Controlversuch eine Bestimmung als Ammoniummagnesiumarseniat vorzunehmen, wenn nicht eine Oxydationsmethode angewandt war, die einen Arsenverlust zur Folge hatte.

Arsensaure Ammoniakmagnesiabestimmung. $MgNH_4AsO_4 + 6\,H_2O$.

Die arsensaure Ammoniakmagnesia stellt einen krystallinischen weissen Niederschlag dar, der nach H. Rose die Formel $Mg\,NH_4\,AsO_4 + 6H_2O$ hat, in welcher Zusammensetzung er über conc. Schwefelsäure getrocknet erhalten werden kann. Bei 100° bleibt durch Wasserverlust ein Präparat von der Formel $2\,(MgNH_4AsO_4) + H_2O$ zurück, welches geglüht Magnesiumpyroarseniat: $Mg_2As_2O_7$ hinterlässt. Doch ist bei heftigem Glühen die Bemerkung gemacht worden, dass das Ammoniakgas reducirend wirkend die Arsensäure reducirt und arsenige Säure bildet, die wegen ihrer leichten Flüchtigkeit einen Arsenverlust zur Folge hat, was nicht der Fall ist, wenn man im Anfang eine gelinde Temperatur inne hält.

Bei der Bestimmung als Ammoniummagnesiumarseniat waren folgende Fragen zu beantworten:

1) Wie gestalten sich die Löslichkeitsverhältnisse gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln, mit denen es bei seinen Bestimmungen zusammenkommt?

2) Welche Art des Trocknens empfiehlt sich als die beste und welche liefert sichere und schnelle Resultate?

3) Gewährt die Bestimmungsmethode eine so grosse Genauigkeit, dass die Resultate als befriedigend angesehen werden können, und welche Methoden eignen sich am besten zur Ueberführung des Arsentrisulfids in Arsensäure zur Bestimmung als Ammoniummagnesiumarseniat?

Löslichkeitsverhältnisse der arsensauren Ammoniakmagnesia.

Die arsensaure Ammoniakmagnesia, von der ich bei meinen Versuchen ausging, war frisch gefällt und, um ein reines Produkt zu erhalten, wieder zweimal in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt worden. Sie wurde in Gestalt einer dicken breiigen Masse den betreffenden Lösungsmitteln zugesetzt und zwar in einem Verhältnisse, welches einen reichlichen Ueberschuss der arsensauren Ammonmagnesia in sich schloss. Die dazu angewandten Gefässe waren gut verschlossen und die Lösungen wurden bei etwa 15⁰ C. unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt und nach acht Tagen durch bei 100⁰ getrocknete Filter abfiltrirt.

Trotzdem, dass schon vor längerer Zeit von Fresenius*) mehrere Versuche in Betreff der Löslichkeitsverhältnisse gemacht wurden, hielt ich es doch für nöthig, dieselben einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen, indem damals von einer arsensauren Ammoniakmagnesia ausgegangen war, die durch einmaliges Fällen erhalten worden war, die also noch mit basischem Magnesiasulfat und Magnesia verunreinigt sein konnte.

1) Löslichkeit in Wasser.

Zuerst wurde in einer Platinschale der Rückstand des destillirten Wassers bestimmt, welches auch zu allen Lösungen der Arbeit verwandt wurde. Es enthielt in 100 CC. 0,0010 Grm. Rückstand.

Es wurden 100 CC. der Lösung von arsensaurer Ammonmagnesia in Wasser durch ein bei 100⁰ getrocknetes Filter filtrirt und der Versuch der Controle halber zweimal angestellt. In einer Platinschale abgedampft, wurde im Luftbade bei 100⁰ getrocknet und gewogen, darauf der Rückstand des angewandten destillirten Wassers abgezogen.

	I.	II.	
Rückstand von 100 CC.	0,0386	0,0388	Grm.
Rückstand von 100 CC. Wasser .	0,0010	0,0010	«
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O =$	0,0376	0,0378	Grm.

Also in 200 CC. wurden 0,0754 Grm. gelöst.

$$0{,}0754 : 200 = 1 : 2652{,}6.$$

*) Diese Zeitschr. 3, 206.

Somit lösen 2652,6 Theile Wasser 1 Theil des bei 100° getrockneten Niederschlages oder

$$362 : 380 = 2652{,}6 : x; \quad x = 2784.$$

1 Theil wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat hat somit zur Lösung 2784 Theile Wasser nöthig.

2) Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser.

Die Mischung, die als Lösungsmittel angewandt wurde, war 1 Theil Ammoniaklösung (sp. Gew. 0,96) mit 3 Theilen Wasser und 250 CC. derselben wurden, wie oben erwähnt, mit dem Niederschlage in Berührung gebracht. Der Rückstand der angewandten Lösung wurde in 200 CC. bestimmt und dort 0,0027 Grm. gefunden, also in 100 CC. 0,00135 Grm.

Zur Untersuchung wurden zweimal 100 CC. der durch ein trocknes Filter abfiltrirten Lösung in einer Platinschale abgedampft und bei 100° getrocknet.

Rückstand von 100 CC. . . .	0,0079	0,0080 Grm.
Rückstand von 100 CC. der angewandten Mischung . . .	0,00135	0,00135 «
	0,00655	0,00665 Grm.

In 200 CC. war also ein Rückstand von 0,01320 Grm. arsensaurer Ammonmagnesia.

$$0{,}0132 : 200 = 1 : 15151{,}5.$$

Demnach hat 1 Theil der bei 100° getrockneten arsensauren Ammonmagnesia zur Lösung 15151,5 Theile der Mischung von 1 Theil Ammoniakflüssigkeit und 3 Theilen Wasser nöthig, oder 15904 Theile lösen 1 Theil wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat.

3) Löslichkeit in verdünnter Chlorammoniumlösung.

Die angewandte Lösung war 1 Theil Chlorammonium auf 60 Theile Wasser und 210 CC. wurden als Lösungsmittel angewandt. Von der durch ein trocknes Filter abfiltrirten Flüssigkeit wurden jedesmal 100 CC. in Arbeit genommen und zwar mit gleichen Quantitäten Chlorwasserstoffsäure (5 CC.) sauer gemacht, das Arsen als Arsentrisulfid durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, auf ein Filter, welches bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet war, abfiltrirt, und mit 100 CC. Wasser abgewaschen. Die Filtrate wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, mit Ammoniak

alkalisch gemacht und mit 10 CC. Natriumphosphatlösung (1 auf 10) versetzt. Zum Absetzen des entstandenen Niederschlages wurde 24 Stunden bei Seite gestellt, darauf abfiltrirt und so lange mit der üblichen Mischung von 1 Theil Ammoniaklösung und 3 Theilen Wasser abgewaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silbernitrat keine Chlorreaction mehr anzeigte, was durch 100 CC. Flüssigkeit erreicht wurde, und der Niederschlag als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Bei der Bestimmung desselben wurde besonders darauf Rücksicht genommen, dass keine Reduction stattgefunden und die Wägung später nochmals vorgenommen, nachdem eine Befeuchtung mit einigen Tropfen Salpetersäure vorgenommen war, welche Operation eine weisse pyrophosphorsaure Magnesia liefert.

Als Controlversuch wurde das abgeschiedene Arsentrisulfid durch Ausziehen mit warmem Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit und auf arsensaure Ammonmagnesia berechnet. I. II.

Es wurden erhalten an $Mg_2P_2O_7$ 0,0440 0,0445 Grm.,

also in 200 CC. 0,0885 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,15148 Grm. 2 $(MgNH_4AsO_4) + H_2O$

$$0{,}15148 : 200 = 1 : 1321{,}3.$$

1 Theil des bei 100⁰ getrockneten Niederschlags braucht somit zur Lösung 1321,3 Theile der verdünnten Salmiaklösung, oder

1386 Theile lösen 1 Theil wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat.

Die Controlbestimmung als Arsentrisulfid ergab für Nr. I. 0,0490, für Nr. II. 0,0492 As_2S_3, also für 200 CC. 0,0982 Grm. As_2S_3 = 0,1516 Grm. 2 $(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

4) Löslichkeit in concentrirter Chlorammoniumlösung.

Die Lösung wurde dargestellt aus 1 Th. NH_4Cl und 7 Thn. Wasser. Das Verfahren, das inne gehalten wurde, ist das des vorigen Versuches. Es wurde von 120,310 und 109,721 Grm. ausgegangen und für Nr. I. 0,0833, für Nr. II. 0,0758 $Mg_2P_2O_7$, also für 230,031 Grm. conc. Salmiaklösung 0,1591 $Mg_2P_2O_7$ = 0,2723 Grm. $(NH_4MgAsO_4)_2 + H_2O$ gefunden:

$$0{,}2723 : 230{,}031 = 1 : 844{,}7,$$

844,7 der conc. Salmiaklösung lösen also 1 Th. der bei 100⁰ getrockneten arsensauren Ammonmagnesia oder 1 Th. wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat hat zur Lösung 886,7 Th. der obigen Lösung nothwendig.

Die Controlbestimmung als Arsentrisulfid ergab für I. 0,0925, für II. 0,0841 Grm. As_2S_3. Das ist für 230,031 Grm. conc. Salmiaklösung 0,1766 Grm. As_2S_3 = 0,2728 Grm. $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$.

5) Löslichkeit in einer Lösung von 1 Th. NH_4Cl, 10 Th. Ammoniakflüssigkeit (0,96 sp. G.) und 60 Th. Wasser.

Die Behandlung ist wie im vorigen Versuche und wie dort wurden auch hier 2 Controlbestimmungen gemacht. Der Magnesiagehalt in 175,230 Grm. betrug 0,0357 Grm. $Mg_2P_2O_7$, in 106,60 Grm. 0,0215 Grm. $Mg_2P_2O_7$ d. i. in 281,83 Grm. der angewandten Flüssigkeit 0,0572 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0972 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

Ein Theil des bei 100° getrockneten Niederschlages bedarf also zur Lösung 2879 Th. der obigen Mischung oder 3022 Th. lösen 1 Th. NH_4MgAsO_4.

Als As_2S_3 wurden gefunden 0,0397 und 0,0239 d. i. in 281,83 Grm. 0,0636 Grm. As_2S_3 = 0,0983 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

6) Löslichkeit in Magnesiasulfatlösung.

Es wurde eine dünne Magnesiasulfatlösung hergestellt, deren Gehalt sich nach folgender Rechnung ergibt:

10 CC. der Magnesialösung wurden mit 20 CC. Chlorammoniumlösung (1 : 12), 10 CC. NH_3lösung, 10 CC. Natriumphosphatlösung (1 : 10) versetzt, nach 24 Stunden abfiltrirt und das Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Es fanden sich in 10 CC. 0,06 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Von der Lösung wurden 10 CC. mit 200 CC. Wasser verdünnt und als Lösungsmittel angewandt.

Auch bei diesem Versuche wurde nach Ausfällung des Arsens der Magnesiagehalt bestimmt, der Gehalt der obigen Lösung abgezogen, wodurch sich die Magnesia ergeben musste, die sich als Ammoniummagnesiumarseniat gelöst hatte. Auch hier wurde das abgeschiedene Schwefelarsen gewogen und auf arsensaure Ammonmagnesia berechnet.

137,38 Grm. der abfiltrirten Lösung ergaben: 0,0682 Grm. $Mg_2P_2O_7$

$$137{,}38 : 0{,}0682 = 210 : x; \quad x = 0{,}1044$$

210 CC. der Lösung enthalten 0,1044 Grm. $Mg_2P_2O_7$. Da aber der Gehalt an zugefügter Magnesia 0,0600 Grm. $Mg_2P_2O_7$ beträgt, wurden von der arsensauren Ammonmagnesia (0,0444 $Mg_2P_2O_7$ =) 0,0760 Grm. gelöst

$$0{,}0760 : 210 = 1 : 2763.$$

1 Theil des bei 100° getrockneten Niederschlags erfordert also zur Lösung 2763 Th. der obigen Mischung oder

2900 Th. lösen 1 Th. wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat.

Die Controlbestimmung als As_2S_3 ergab 0,0323 As_2S_3 = 0,0763 $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

7) Löslichkeit in Magnesiamixtur.

Es wurden 10 CC. Magnesiamixtur (1 Th. $MgSO_4$, 1 Th. NH_4Cl, 4 Th. NH_3 Flüssigkeit von 0,96 sp. Gew. und 8 Th. Wasser) mit 200 CC. Wasser verdünnt und als Lösungsmittel angewandt. Der Gehalt der Mixtur an Magnesia ergab in 10 CC. 0,3236 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Die Behandlung ist dieselbe wie im vorigen Versuche. Es wurden 140,6 Grm. abfiltrirt und in denselben 0,2037 Grm. $Mg_2P_2O_7$ gefunden,

$$130,6 : 0,2037 = 210 : x: \quad x = 0,3275.$$

210 CC. enthalten 0,3275 Grm. $Mg_2P_2O_7$, und da der Gehalt von 10 CC. Magnesiamixtur 0,3236 Grm. $Mg_2P_2O_7$, bleibt für das von arsensaurer Ammonmagnesia gelöste (0,0039 $Mg_2P_2O_7$ =) 0,00667 Grm. $(MgNH_4AsO_4)_2 + H_2O$

$$0,00667 : 210 = 1 : 31483.$$

31483 Th. lösen also 1 Th. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$ oder

32827 Theile 1 Th. wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat.

Die Controlbestimmung als Arsentrisulfid gab 0,0027 As_2S_3 = 0,0069 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

8) Löslichkeit in arsensaurem Natron.

Die Lösung enthielt 5 Grm. arsensaures Natron in 250 CC. Behandlung wie Versuch 3.

154,39 Grm. Flüssigkeit ergaben: 0,0206 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0352 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$

$$0,0352 : 154,39 = 1 : 4386.$$

1 Th. hat zur Lösung nöthig 4386 Th. der obigen Lösung oder

4604 Th. lösen 1 Th. wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat.

9) Löslichkeit in Ammoniumnitratlösung.

Es wurden 5 Grm. Ammoniumnitrat in 250 CC. Wasser gelöst unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniaklösung, wobei eben eine alkalische Reaction eintrat. Dieses wurde als Lösungsmittel verwandt und in 100 CC.

der Magnesiagehalt bestimmt. Derselbe betrug 0,0140 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0239 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$

0,0239 : 100 = 1 : 4184.

1 Theil des bei 100⁰ getrockneten Niederschlags erfordert zu seiner Lösung 4184 Theile der angewandten Ammoniumnitratlösung oder

4389 Theile lösen 1 Theil wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat.

Als As_2S_3 wurden 0,0157 = 0,0243 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$ gefunden.

10) Löslichkeit in Chlorkaliumlösung.

Die Lösung bestand aus 200 Th. Wasser und 3 Th. Chlorkalium. Es wurden angewandt 142,023 Grm. Flüssigkeit, dieselben wie oben behandelt und die Fällung der Magnesia in 2 Theilen vorgenommen, um gegenseitig als Controle zu dienen.

	I.	II.
Ich fand $Mg_2P_2O_7$	0,0167	0,0173

0,0340 Grm.

222 : 380 = 0,0340 : x; x = 0,0582 Grm. $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$.

0,0582 : 142,023 = 1 : 2440,3.

2440,3 Theile lösen 1 Th. $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$.

1 Theil wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat erfordert zur Lösung 2561,5 Theile Chlorkaliumlösung.

Der Controlversuch mit As_2S_3 wurde mit dem ganzen Niederschlage vorgenommen und gefunden 0,0378 As_2S_3 = 0,05839 Grm. $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$.

11) Löslichkeit in weinsaurer Ammonlösung.

3,5 Grm. Weinsteinsäure wurden mit Ammon bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, auf 250 CC. verdünnt und als Lösungsmittel angewandt. Es wurden aus der gesättigten Lösung 50 CC. zweimal herausgenommen, das Arsen gefällt, abfiltrirt, die Ammonsalze verjagt und die organische Säure verbrannnt. Der Rückstand wurde mit etwas Salzsäure aufgenommen und wie früher verfahren.

	I.	II.
Es wurden gefunden an $Mg_2P_2O_7$	0,0209	0,0206

0,0415 Grm.

d. i. an $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$ = 0,0710 Grm.

0,0710 : 100 = 1 : 1410.

1 Th. des bei 100° getrockneten Niederschlags erfordern zur Lösung 1410 der angewandten Flüssigkeit oder 1422 Th. lösen 1 Th. NH_4MgAsO_4.

	I.	II.
Als As_2S_3 ward gefunden	0,0234	0,0229
	0,0463 Grm.	

d. i. 0,0715 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

12) Löslichkeit in citronensaurem Ammon.

Es wurde 2,5 Grm. Citronensäure in Wasser gelöst, mit Ammoniaklösung schwach alkalisch gemacht und auf 250 CC. verdünnt.

Wie im vorigen Versuche wurde eine bestimmte Quantität herausgenommen, 106,233 Grm., Arsen ausgefällt und die Fällung in 2 gleichen Theilen vorgenommen.

	I.	II.
Ich fand an $Mg_2P_2O_7$	0,0344	0,0354

0,0698 = 0,11946 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$

0,11946 : 106,233 = 1 : 889,3.

889,3 Th. der citronensauren Ammonlösung sind im Stande 1 Th. des bei 100° getrockneten Niederschlages zu lösen oder

1 Th. wasserfreies Ammoniummagnesiumarseniat bedarf zu seiner Lösung 933,5 Th. des angewandten Lösungsmittels.

Der Controlversuch als As_2S_3 ergab 0,0776 As_2S_3 = 0,1198 Grm. $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$.

Bevor ich die Löslichkeitsverhältnisse verlasse, sei hier noch kurz ein Versuch erwähnt, der das eigenthümliche Verhalten einer salzsauren Lösung der arsensauren Ammonmagnesia nach einem zweiten Fällen mit Ammon charakterisirt.

Wie in den vorstehenden Versuchen dargethan, ist das Ammoniummagnesiumarseniat nicht ganz unlöslich in überschüssiger arsensaurer Natronlösung, aber noch bedeutend unlöslicher in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und in überschüssiger Magnesiamixtur.

Von welchem Einflusse die Gegenwart der letzteren und des arsensauren Natrons ist, geht aus folgender Beobachtung hervor:

Ich löste vollkommen ausgewaschenes, dreimal gefälltes Ammonium-

magnesiumarseniat in möglichst wenig Salzsäure, verdünnte mit etwas Wasser und fällte durch Ammon; nach 24 Stunden filtrirte ich ab. Das Filtrat theilte ich in 3 Theile. Dem einen dritten Theile des Filtrates wurde etwas Magnesiamixtur, dem andern etwas arsensaure Natronlösung zugesetzt, der dritte Theil erhielt keinen Zusatz. Am andern Tage befand sich im ersten Becherglase ein kleiner Bodensatz, im zweiten ein noch bedeutenderer, im dritten hatte keine Abscheidung stattgefunden. Man sieht daraus, dass arsensaure Ammonmagnesia in der üblichen Mischung von 1 Th. NH_3lösung und 3 Th. Wasser etwas löslich ist, dagegen die Anwesenheit von einem Ueberschuss an Magnesiamixtur sowohl als an arsensaurem Natron die Abscheidung des Niederschlages vollständiger macht.

Trockenversuche.

H. Rose hat nachgewiesen, dass der erhaltene Niederschlag $MgNH_4AsO_4 + 6H_2O$ mit seinem vollen Wassergehalt erhalten werden kann, wenn man ihn im Vacuum neben concentrirter Schwefelsäure so lange trocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Im Wasserbade und Luftbade bei 100^0 geht fast der ganze Wassergehalt fort und es bleibt ein Präparat von folgender Formel zurück: $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

Nach Wittstein soll auch die Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat: $Mg_2As_2O_7$ auf ein gutes Resultat führen, wenn vorsichtig erhitzt wird.

Es wurden die Versuche wieder aufgenommen und zwar:

1) Ueber Schwefelsäure getrocknet,
2) im Wasserbade getrocknet,
3) im Luftbade getrocknet,
4) Bestimmung als Pyroarseniat:
   a. bei heftigem Erhitzen,
   b. bei vorsichtigem Erwärmen,
   c. beim Erhitzen im Sauerstoffstrom.

Ueber Schwefelsäure.

Es wurde der Niederschlag lufttrocken in 2 Uhrgläser eingeschlossen und zum Austrocknen über conc. Schwefelsäure gestellt. Die Operation nahm lange Zeit in Anspruch, ehe es mir gelang, bei constantem Gewichte anzulangen.

Zur Constatirung der Formel, wie sie von H. Rose angegeben, wurde eine Quantität in Salzsäure gelöst, das Arsen herausgefällt und die

Lösung zur Trockne verdampft, die Ammonsalze verjagt und in dem mit Chlorwasserstoffsäure Aufgenommenen die Magnesia als Pyrophosphat bestimmt.

	I.	II.	
$MgNH_4AsO_4 + 6H_2O$	1,6452	1,4602	Grm.

Erhalten wurden an pyrophosphorsaurer Magnesia, $Mg_2P_2O_7$, 0,6318 und 0,5609 Grm. Die erhaltenen Werthe auf die obige Formel berechnet gibt für I. 1,6449, für II. 1,4604, wonach also obige Substanz nach der a n gegebenen Formel zusammengesetzt ist.

Trockenversuche im Wasserbade.

Es wurde hier von einem Niederschlage ausgegangen, wie er in der Analyse erhalten wird und derselbe in noch etwas feuchtem Zustande ins Wasserbad gestellt. Es war auch hier eine lange Zeitdauer nöthig, bis kein Wasserverlust mehr stattfand und ein constantes Gewicht erzielt wurde.

Da schon oft die Behauptung aufgestellt wurde, dass beim Trocknen bei 100⁰ man nicht zum gewünschten Ziele komme, sondern zur Erzielung eines Präparats von der Formel $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$ eine höhere Temperatur angewandt werden müsse, so wurden zwei Proben in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, wie im vorigen Versuche angegeben, der Magnesiagehalt als Magnesiapyrophosphat bestimmt.

	I.	II.	
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$:	0,6290	1,0775	Grm. gaben an
$Mg_2P_2O_7$:	0,3675	0,6294	=
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$:	0,6282	1,0772	Grm.

Diese Werthe stimmen mit denjenigen, wovon ich ausgegangen, so gut überein, dass kein Grund vorhanden ist zu der Annahme, ein Trocknen bei 100⁰ führe nicht zu der Formel $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$.

Trockenversuche im Luftbade.

Es wurden dazu zwei Niederschläge verwandt, die in einem Tiegel der Temperatur von 100—102⁰ ausgesetzt wurden und dort bis zum constanten Gewicht gebracht. Die so getrockneten Massen wurden wie oben auf ihren Gehalt an Magnesia untersucht. Es ergab sich, wie die Resultate zeigen, dass man vollständig zum Ziele gelangt:

	I.	II.	
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$	1,2312	2,0004	Grm. gaben
$Mg_2P_2O_7$	0,7192	1,1682	Grm. =
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$:	1,2310	1,9996	Grm.

Es wurde jetzt zwischen 103 — 110⁰ erhitzt und die bis zum constanten Gewicht erhitzten Proben wie oben als Magnesiumpyrophosphat bestimmt und in beiden Proben, mit denen der Versuch ausgeführt wurde, zu hohe Resultate erhalten, ein Zeichen, dass bei der genannten Temperatur schon eine Abnahme des Wassergehaltes stattgefunden hatte.

	I.	II.	
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$	0,7395	1,9311	Grm. gaben
an $Mg_2P_2O_7$	0,4352	1,11372	Grm. =
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$:	0,7449	1,9465	Grm.

Bei noch stärkerem Erhitzen (bis zu 130⁰) war der Wasserverlust noch grösser:

0,5920 Grm. Substanz gaben an $Mg_2P_2O_7$ 0,3646 = 0,6241 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat.

Da obige Trockenversuche sehr zeitraubend und mühsam sind, ist schon lange der Versuch gemacht worden, analog der Phosphorsäure, eine Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat einzuführen. Man hat jedoch dabei gefunden, dass das entweichende Ammon reducirend auf die Arsensäure einwirkt und einen Arsenverlust herbeiführt. Meine Aufgabe wird also sein zu erfahren:

1) Ist der Verlust beim Erhitzen so bedeutend, dass ein namhafter Verlust an Arsen entsteht?

2) Liefert die Methode von Wittstein auch in kleineren Quantitäten genügend genaue Resultate?

3) Findet beim Erhitzen im Sauerstoffstrom auch eine Reduction statt oder liefert der Versuch brauchbare Resultate?

1) Erhitzen ohne Rücksicht auf die reducirenden Wirkungen des Ammoniaks.

Es wurden drei im Luftbade bei 100⁰ getrocknete Niederschläge in Arbeit genommen und zwar der erste (I.) über einer kleinen Gasflamme gelinde erhitzt, Nr. II. über einer starken Gasflamme kräftig geglüht, Nr. III. über dem Gasgebläse erhitzt. Die Resultate waren folgende:

I.	II.	III.
1,4565	2,1023	1,5231 Grm.

Die Niederschläge wogen nach dem Glühen:

	I.	II.	III.
$Mg_2As_2O_7$:	0,7262	1,0266	0,6767 Grm.,
berechnet	0,7811	1,1273	0,8169 Grm.
Arsenverlust	3,4 Proc.	4,5 Proc.	8 Proc.

2) Methode nach Wittstein.

Es wurden drei Proben von der Formel $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$ in Arbeit genommen:

	I.	II.	III.	
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$	1,4619	1,4631	2,3915	Grm.

Die Tiegel wurden im Luftbade bei 130° zwei Stunden lang erhitzt, dann wurden sie in ein Sandbad gestellt und das Erwärmen vorsichtig mit einem Bunsen'schen Brenner zwei Stunden lang fortgesetzt, darauf auf einer eisernen Platte anderthalb Stunden erwärmt und zuletzt 20 Minuten lang der directen Gasflamme ausgesetzt, die mit der Gebläseflamme dann vertauscht wurde.

	I.	II.	III.	
Es ergab sich $Mg_2As_2O_7$	1,1918	1,1931	1,9484	Grm.,
berechnet	1,1924	1,1936	1,9508	Grm.,

Wie ersichtlich ist der entstandene Verlust nicht so bedeutend, dass man nicht mit dem Resultat zufrieden sein könnte.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem Präparat angestellt, das neben concentrirter Schwefelsäure getrocknet worden war und also die Formel $NH_4MgAsO_4 + 6H_2O$ hatte:

	I.	II.	III.	
$NH_4MgAsO_4 + 6H_2O$	2,0041	1,5678	1,5801	Grm.

Das Erhitzen fand wie oben durch allmähliche Wärmezufuhr statt, und die Gewichte gestalteten sich nach dem Glühen über dem Gebläse:

$Mg_2As_2O_7$	1,0740	0,8401	0,8467	Grm.,
berechnet	1,0748	0,8408	0,8474	Grm.

Da in beiden Fällen sich sehr brauchbare Resultate ergeben hatten, wurden zwei Filter, denen man absichtlich etwas Substanz zugefügt hatte, zuerst mit Ammoniumnitratlösung getränkt, darauf verpufft.

	I.	II.	
$2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$:	0,0126	0,0240	Grm.
nach dem Glühen an $Mg_2As_2O_7$:	0,0089	0,0159	Grm.

Hieraus ergibt sich, dass nach möglichster Entfernung des Ammoniummagnesiumarseniats vom Filter, letzteres nachdem es auf obige Art behandelt, ohne grossen Verlust verbrannt werden kann.

3) Erhitzen im Sauerstoffstrom.

Ein mit Sauerstoff gefüllter Gasometer, dessen Strom regulirt werden konnte, wurde mit einem Rose'schen Rohr und Tiegel in Verbindung

gebracht. In letzteren wurde die Substanz, die die Formel $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$ hatte, eingebracht und bei fortwährendem Sauerstoffstrom der Tiegel erst 10 Minuten vorsichtig angewärmt, dann eine Viertelstunde über einem Bunsen'schen Brenner erhitzt und über dem Gasgebläse zu constantem Gewicht gebracht.

	I.	II.	III.	
$2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$	1,8219	1,4382	0,3227	Grm.
Nach dem Glühen fand sich an				
$Mg_2As_2O_7$	1,4859	1,1729	0,2629	Grm.,
berechnet	1,4863	1,1733	0,2633	Grm.

Zur weiteren Constatirung, ob die in den vorigen Glühversuchen erhaltenen Rückstände auch den vollen Arsengehalt haben, resp. nach der Formel $Mg_2As_2O_7$ zusammengesetzt sind, wurden dieselben in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Arsensäure durch Schwefelwasserstoff beseitigt und die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt und folgende Resultate erhalten.

In den drei nach Wittsteins Verfahren erhaltenen Proben waren an Magnesiumpyroarseniat:

	I	II	III	
$Mg_2As_2O_7$	1,0740	0,8401	0,8467	Grm.
Sie ergaben an $Mg_2P_2O_7$	0,7688	0,6021	0,6057	Grm.,
berechnet	0,7691	0,6016	0,6063	Grm.

Die durch Glühen in Sauerstoffgas erhaltenen Glührückstände von

	I.	II.	III.	
$Mg_2As_2O_7$	1,4859	1,1729	0,2629	Grm.,
an $Mg_2P_2O_7$	1,0647	0,8397	0,1878	Grm.,
berechnet	1,0641	0,8399	0,1882	Grm.

Man sieht, dass die Bestimmung als pyroarsensaure Magnesia vorsichtig ausgeführt ganz brauchbare Resultate gibt. Die Arbeit und Zeit steht keineswegs im Verhältniss zu der, die erfordert wird, um den Niederschlag bei 100° bis zu constantem Gewicht zu trocknen.

Indirecte Bestimmungen aus der arsensauren Ammoniakmagnesia.

1. Zerlegung durch Schwefel.

Die arsensaure Ammonmagnesia wurde mit Schwefel gemengt und in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome geglüht. Die Arsensäure wird zu Arsen reducirt und Schwefelarsen gebildet, welches sich verflüchtigt und Magnesia hinterlässt. Da frühere Versuche von H. Rose mit gepulvertem Schwefel vorgenommen worden waren, ohne dass es

ganz möglich gewesen wäre, alles Arsen zu verflüchtigen, so nahm ich den Versuch mit frischgefälltem Schwefel auf, mischte denselben innig mit dem zu glühenden Niederschlage und wiederholte die Operation so oft, als noch eine Abnahme des Gewichtes bemerkt wurde.

Trotzdem der Versuch häufig wiederholt wurde, konnte doch die vollständige Entfernung des Arsens durch Schwefel nicht erreicht werden, obwohl der Gehalt an Arsen bedeutend abnahm. Das in Arbeit genommene Präparat hatte die Formel 2 $(MgNH_4AsO_4)+H_2O$ und nach einem 6stündigen Glühen gestaltete sich das Resultat folgendermaassen:

	I.	II.
2 $(MgNH_4AsO_4) + H_2O$ =	0,4689	0,8134 Grm.
Nach dem Glühen fand sich als Rückstand	0,1490	0,2588 Grm.
Berechneter Gehalt an MgO	0,0987	0,1790 Grm.

2. Zerlegung durch primäres Ammoniumsulfat.

Das primäre Ammoniumsulfat reducirt die Arsensäure zu Arsen und es tritt eine vollständige Verflüchtigung desselben ein.

Jedoch ist hierbei wieder der Uebelstand in Betracht zu ziehen, dass man direct aus dem Gewicht des gefundenen Magnesiasulfats nicht die Menge des Ammoniummagnesiumarseniats berechnen kann, indem durch das saure schwefelsaure Ammon der Tiegel angegriffen wird und die gewogene Menge des Magnesiasulfats zu hoch ausfallen würde durch die durch Angreifen des Tiegels neugebildeten Sulfate. Doch kann ohne grossen Fehler aus der erhaltenen Schmelze die Bestimmung der Magnesia als Magnesiumpyrophosphat bewerkstelligt werden. Es wurden zwei Proben nach und nach in die achtfache Menge des schmelzenden primären Ammoniumsulfats gebracht und, nachdem das Ammonsalz verflüchtigt, die ausgelaugte Schmelze durch Natriumphosphat und Ammoniak der Fällung unterworfen.

	I.	II.
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$	0,3456	0,4643 Grm.,
an $Mg_2P_2O_7$	0,2022	0,2720 Grm.,
berechnet	0,2018	0,2717 Grm.

Fällungsversuche.

Bevor ich zu den Fällungsversuchen übergehe, die den Beweis liefern sollen, in wie weit die Genauigkeit der Bestimmung als Ammoniummagnesiumarseniat geht, fand ich es für nöthig, kurz auf die Zusammen-

setzung des durch einmaliges Fällen erhaltenen Niederschlages einzugehen. Es ist nämlich, wie oben schon bemerkt wurde, die Vermuthung ausgesprochen worden, dass wie bei dem Ammoniummagnesiumphosphat ein Mitausfallen eines basischen Magnesiasulfats oder reiner Magnesia eintritt.

In dieser Hinsicht wurden einige Versuche ausgeführt und zwar dienten dazu jedesmal 50 CC. einer Lösung von bekanntem Arsengehalt. Denselben wurden 3 CC. Salmiaklösung (1 : 10) und zur Fällung eine solche Menge Magnesiamixtur zugesetzt, dass kein grosser Ueberschuss nach der Fällung bleiben konnte. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt und mit verdünnter Ammonlösung so lange abgewaschen, bis keine Trübung in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat durch Silbernitrat entstand.

In den Niederschlägen gab Baryumchlorid deutliche Reactionen auf Schwefelsäure. Einige auf dieselbe Art erhaltene Niederschläge der ersten Fällung wurden mit möglichst wenig Salzsäure noch feucht auf dem Filter gelöst, wieder mit wenig Ammon gefällt und nach 24 Stunden abfiltrit, darauf mit verdünnter Ammonflüssigkeit abgewaschen. Das Filtrat und Waschwasser wurden zusammen eingedampft. Es fand sich in allen Fällen in den Abdampfrückständen Schwefelsäure vor, wie die deutliche Reaction mit Baryumchlorid bewies. Auch Arsen liess sich in allen Rückständen durch H_2S nachweisen.

Was nun die Fällungsversuche anbetrifft, so wurde die Bestimmung vorgenommen in:

1) Arsensaurem Natron, dessen Arsengehalt bekannt war und dabei der Einfluss beobachtet, den die Gegenwart von überschüssigen Reagentien auf die Fällung ausübt.

2) Arseniger Säure, die in Kalilauge gelöst und durch Chlor oxydirt wurde.

3) Arsentrisulfid, das durch Oxydationsmittel in Arsensäure übergeführt worden war. Es blieb hierbei die Frage zu erledigen, welche Oxydationsmethoden am besten anzuwenden sind und am schnellsten zu einem guten Resultate führen.

1. Fällung in arsensaurem Natron.

Die Lösung, die zu den folgenden Versuchen angewandt wurde, wurde aus 15,694 Grm. arsensaurem Natron gemacht, welches auf ein Liter gestellt wurde. Der Gehalt ergab sich durch öfteres Eindampfen von

50 CC. der erhaltenen Lösung und Glühen des Rückstandes. Es wurden erhalten 0,3455 Grm. Natriumpyroarseniat ($Na_4As_2O_7$) entsprechend 0,22445 Grm. As_2O_5 oder 0,3708 Grm. $(NH_4MgAsO_4)_2 + H_2O$.

a) Im ersten Versuche wurden 50 CC. der oben dargestellten Lösung mit 50 CC. Wasser verdünnt, darauf 1 CC. Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, was hinreichend war, um die Lösung genügend sauer zu machen, 1 CC. Ammoniaklösung und 8 CC. Magnesiamixtur. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das angesäuerte Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte. Der auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebrachte Niederschlag wurde im Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Da zwei Proben in Arbeit genommen worden waren, so wurde der eine Niederschlag möglichst vom Filter genommen und mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln als pyroarsensaure Magnesia bestimmt. Die zweite Probe wurde nach dem Fällen und Wägen mit wenig Salzsäure gelöst, mit 50 CC. Wasser abgewaschen und nach 24 Stunden abfiltrirt, nachdem die Fällung mit Ammon stattgefunden hatte. Zum Abwaschen des Niederschlages wurden 100 CC. verdünntes Ammon angewandt. Waschwasser und Filtrat wurden zusammen eingedampft und die Correction, die das angewandte Waschwasser durch das Eindampfen veranlasste, abgezogen. Sowohl das Filtrat wie Waschwasser enthielten Arsen. Im Rückstand war sehr deutlich Arsen zu erkennen durch Schwefelwasserstoff, ebenso etwas Schwefelsäure, wodurch der Umstand erklärlich, dass der Rückstand, der durch Eindampfen des Filtrats und Waschwassers entstanden, bedeutender ist, als die Differenz der getrockneten Niederschläge erster und zweiter Fällung. Das Eindampfen geschah im Wasserbade und das Trocknen im Luftbade bei 100°.

Die angewandte Waschflüssigkeit von 1 Th. Ammonflüssigkeit und 3 Th. Wasser ergab einen Rückstand von 0,0013 Grm. bei angewandten 100 CC.

	I.	II.	
Ich fand an $2(NH_4MgAsO_4)$	0,3697	0,3698	(ber. 0,3700) Grm.

a) Nr. I. gab nach der Methode von Wittstein geglüht 0,3013 Grm. $Mg_2As_2O_7$ (ber. 0,3024); Nr. II. in HCl gelöst und mit NH_3 gefällt 0,3690 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$ und, nach Abzug des Rückstandes der Waschflüssigkeit von 0,0013 Grm. als das vom Filtrat und Waschwasser Gelöste 0,0009 Grm.

b) Es wurden 50 CC. der oben erwähnten Lösung mit 50 CC. Wasser verdünnt, mit 1 CC. Chlorwasserstoff angesäuert, dann mit 20 CC.

Ammoniaklösung (0,96 spec. Gewicht) und 8 CC. Magnesiamixtur versetzt. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt und wie im vorigen Versuche verfahren.

I. II.

Es fand sich $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$ 0,3697 0,3700 (ber. 0,3707) Grm. Nr. I. gab als $Mg_2As_2O_7$ 0,3014 (ber. 0,3014), Nr. II. nach der Lösung in HCl und dem Fällen mit NH_3 0,3698 $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$ und der Rückstand des Waschwassers und des Filtrats betrug 0,0008 Grm.

c) 50 CC. der Lösung wurden 50 CC. Wasser, 1 CC. HCl, 20 CC. Chlorammoniumlösung (1 : 8) und 8 CC. Magnesiamixtur zugefügt. Behandlung wie a.

Nr. I. ergab $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$: 0,3680 (ber. 0,3707), nach Wittsteins Methode geglüht 0,3000 Grm. $Mg_2As_2O_7$.

In Nr. II. fand ich 0,3686 $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$ und in HCl gelöst und durch NH_3 gefällt 0,3682 Grm. $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$ und als Rückstand vom Filtrat und Waschwasser 0,0007 Grm.

d) Die mit 50 CC. Wasser verdünnten 50 CC. der Lösung wurden mit 1 CC. der Salzsäure angesäuert und 20 CC. Ammoniaklösung und 20 CC. Magnesiamixtur zugesetzt.

Nr. I. ergab 0,3700 $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$ und nach vorsichtigem Glühen 0,3018 Grm. $Mg_2As_2O_7$; Nr. II. 0,3702 Grm. $(NH_4MgAsO_4)_2+H_2O$ und nach dem Lösen und Fällen 0,3694 Grm. Das vom Filtrat und Waschwasser Gelöste betrug 0,0010 Grm.

e) 50 CC. Lösung, 1 CC. HCl, 50 CC. Wasser, 40 CC. Ammoniakflüssigkeit, 40 CC. Magnesiamixtur:

Ich fand in Nr. I. 0,3707 $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$, nach dem Glühen 0,3022 $Mg_2As_2O_7$; in Nr II. 0,3708 $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$ und, nachdem der Niederschlag in HCl gelöst und durch NH_3 gefällt war, 0,3699 Grm. $2(NH_4MgAsO_4)+H_2O$. 0,0012 Grm. wurden vom Filtrat und Waschwasser gelöst.

Aus vorstehenden Versuchen ist zu ersehen:

1) Dass bei Anwendung eines nicht zu grossen Ueberschusses an Magnesiamixtur eine sehr geringe Menge von Magnesiahydrat oder basisch schwefelsaurer Magnesia mit dem Ammoniummagnesiumarseniat niederfällt.

2) Dass besonders eine concentrirte Salmiaklösung die Fällung beeinträchtigt und etwas arsensaure Ammoniakmagnesia in Lösung hält, dagegen ein kleiner Ueberschuss an Magnesiamixtur die Fällung vollkommener bewirkt.

3) Dass bei nicht zu grossem Ueberschuss von Magnesiamixtur und einer genügenden Menge Salmiak sich die Fehler, die das Mitausfallen des basischen Magnesiasulfats und die Löslichkeit der arsensauren Ammonmagnesia bewirken, fast gegenseitig aufheben. Rechnet man nun noch, wie vorgeschlagen, für jede 16 CC. des Filtrates 1 Milligramm arsensaure Ammonmagnesia zu, so gelangt man bei der Bestimmung der arsensauren Ammonmagnesia zu ganz zufriedenstellenden Resultaten.

Es ist, wie obige Versuche beweisen, bei einer einmaligen Fällung stehen zu bleiben, da bei der zweiten Fällung ein Verlust entsteht, der durch die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniats in Salmiak erklärt wird.

2. Fällung in arseniger Säure, die durch Chloreinleiten in Arsensäure übergeführt war.

Zu diesem und den folgenden Versuchen wurde von einer getrockneten reinen arsenigen Säure ausgegangen, und zwar von 1,610 Gramm, die in Kalilauge gelöst, mit etwas Salzsäure angesäuert und auf 500 CC. gebracht waren. 50 CC. dieser Lösung wurden mit Kalilauge versetzt und durch Einleiten von Chlorgas die arsenige Säure in Arsensäure übergeführt. Nach beendigter Oxydation wurde das Chlor durch Erhitzen vertrieben und die Lösung auf 250 CC. gestellt. Zum Versuche wurden jedesmal 50 CC. herausgenommen und der Fällung unterworfen, nach 24 Stunden abfiltrirt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction abgewaschen. Die eine Portion wurde auf ein bei 100 ^{0} getrocknetes und gewogenes Filter abfiltrirt und im Luftbade bei 100 ^{0} zum constanten Gewicht gebracht, die andere nach der Wittstein'schen Methode bestimmt.

50 CC. enthalten 0,161 As_2O_3 = 0,309 $[2(NH_4AsO_4) + H_2O]$ = 0,2521 Grm. $Mg_2As_2O_7$.

Es ward erhalten I.	$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$	0,0616 Grm.,
	berechnet	0,0618 Grm.
II. Nach der Wittstein'schen Methode als	$Mg_2As_2O_7$	0,0499 Grm.,
	berechnet	0,0504 Grm.

3. Ueberführung des As_2S_3 in As_2O_5 zur Bestimmung als $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$.

1) Es wurden von der obigen Lösung 50 CC. mit 20 CC. Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, mit 400 CC. Wasser verdünnt und durch

Schwefelwasserstoff gefällt. Der noch feuchte Niederschlag wurde in Kalilauge gelöst und in die stark alkalische Lösung Chlor eingeleitet, nach beendigter Oxydation Salzsäure zugesetzt, das überschüssige Chlor und Salzsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade vertrieben, wieder aufgelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht und auf 250 CC. gebracht. Je 100 CC. wurden der Fällung unterworfen und zwar einmal als $Mg_2As_2O_7$, im andern Fall als $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$ bestimmt.

In Nr. I. wurde gefunden 0,1231 Grm. $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$ (berechnet 0,1235) und in Nr. II. 0,1002 Grm. $Mg_2As_2O_7$ (berechnet 0,1007.)

Um das Chloreinleiten zu vermeiden, wurde der Niederschlag in Kalilauge gelöst und in einer Flasche mit Kaliumchlorat und Salzsäure in der Kälte geschüttelt und mit dem Zusatz so lange fortgefahren, bis ein deutlicher Chlorgeruch wahrzunehmen war. Wie ein Versuch erwies, war alles Arsentrisulfid in Arsensäure übergegangen und, da hier während der Oxydation kein Erwärmen stattgefunden, war auch kein Verlust an Arsentrichlorid zu befürchten. Die stark saure Flüssigkeit wurde wie oben von Chlor und Salzsäure befreit und auf 250 CC. gebracht, von denen jedesmal 100 CC. wie oben gefällt wurden. Sie gaben an:

$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$ 0,1232, an $Mg_2As_2O_7$ 0,1000 Grm.

Auch gelingt es, durch unterchlorigsaures Salz eine alkalische Lösung von Arsentrisulfid in Arsensäure überzuführen, doch ist dann ein längeres Schütteln nothwendig, wenn man zu einem guten Resultate kommen will.

2) Es wurden wieder 100 CC. der oben erwähnten Lösung in Arsentrisulfid übergeführt, darauf der Niederschlag gut getrocknet und mit dem Filter der Oxydation durch rauchende Salpetersäure unterworfen. Die Operation wurde in einem Kölbchen ausgeführt, das mit einem Trichter verschlossen war und, nachdem die rauchende Salpetersäure zugesetzt, im Wasserbade erhitzt. Die Ueberführung in Arsensäure gelang vollständig und war in einer halben Stunde beendigt. Die überschüsssige Säure wurde verdampft und die eingedampfte Masse mit etwas Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak übersättigt und auf 250 CC. gebracht. Es wurden dann zwei Proben zu 50 CC. zum Behufe der Fällung mit Magnesiamixtur versetzt.

Zur Constatirung, dass alles Arsentrisulfid in Arsensäure übergeführt war, wurde das Filtrat des Ammoniummagnesiumarseniats mit Salzsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Es entstand erst

nach längerem Kochen eine ganz schwache Arsentrisulfidabscheidung, die von der in Lösung gegangenen arsensauren Ammonmagnesia herrührte, denn eine der Controle wegen dargestellte Lösung von 0,0002 Grm. As_2O_3 gab einen bedeutend stärkeren Niederschlag.

	I.	II.
Ich fand an $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$	0,1240	0,1244,
berechnet	0,1236 Grm.	

Da sich hier ein kleiner Ueberschuss zeigte, der jedenfalls durch die Anwesenheit organischer Substanzen bedingt wurde, löste ich in wenig Salzsäure und fällte mit etwas Ammon, worauf gefunden ward

	I.	II.
$2(NH_4MgAsO_4) + H_2O =$	0,1228	0,1231 Grm.

Um das Lösen und Fällen zu vermeiden, wurde der scharf getrocknete Niederschlag möglichst vom Filter entfernt und der Oxydation durch rauchende Salpetersäure unterworfen. Das Filter wurde mit Ammon ausgezogen, das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt und der Rückstand ebenfalls mit rauchender Salpetersäure oxydirt und dem Uebrigen zugefügt. Im Uebrigen wurde wie oben verfahren.

	I.	II.
Ich fand $2(MgNH_4AsO_4) + H_2O$	0,1231	0,1233 Grm.

Da ich in den vorstehenden Versuchen zu so befriedigenden Resultaten gelangt war, so sah ich davon ab, die Oxydation mittelst Salpetersäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter zu beschleunigen.

3) Nach einer in neuerer Zeit in Vorschlag gebrachten Behandlung des Schwefelarsens mit Schwefel und Schwefelammonium soll nach Zusatz von Ammon und Magnesiamixtur ein Niederschlag von arsensaurer Ammonmagnesia entstehen. Es wird angenommen, dass durch Sättigen eines Schwefelammoniums, das As_2S_3 in Lösung enthält, mit Schwefel Arsenpentasulfid entstehe und durch Zusatz von Ammon und Magnesiamixtur ein Niederschlag von arsensaurer Ammonmagnesia gebildet werde. Es wurde das Arsentrisulfid in Schwefelammonium gelöst, nach Zusatz eines reichlichen Schwefelüberschusses einen Tag lang unter öfterem Umschütteln digerirt, abfiltrirt und die Fällung mit Magnesiamixtur und Ammon versucht. Es entstand weder gleich noch nach einiger Zeit ein Niederschlag von arsensaurer Ammonmagnesia.

Wir sehen, dass die Bestimmung des Ammoniummagnesiumarseniats mit Sorgfalt ausgeführt und bei möglichster Vermeidung von Ammon-

salzen, besonders Chlorammonium und bei nicht zu verdünnten Lösungen ein ganz befriedigendes Resultat gibt.

Die Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat lässt vorsichtig ausgeführt nichts an Genauigkeit zu wünschen übrig und führt jedenfalls schneller zum Ziel, als ein Trocknen bei 100° im Luftbade.

Bei der Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure ist jedenfalls die Behandlung mit rother rauchender Salpetersäure der Einfachheit wegen allen andern Methoden vorzuziehen, besonders wenn man zur Vermeidung der Oxydation organischer Stoffe das Filter mit Ammon auszieht und das durch Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Arsentrisulfid durch rauchende Salpetersäure in Arsensäure überführt.

III. Bestimmung als arsensaures Uranoxyd $(UO)_4As_2O_7$*).

Wird ein arsensaures Salz in Wasser oder Essigsäure gelöst und essigsaure Uranoxydlösung zugesetzt, so entsteht ein Niederschlag von Uranarseniat $(UO)_2HAsO_4 + 4H_2O$. Bei 120° geht das Wasser verloren. Bei Gegenwart von Ammonsalzen entsteht ein Niederschlag von Ammoniumuranarseniat: $(UO)_2NH_4AsO_4 + aq$, ein gelblich-grüner Niederschlag von schleimiger Beschaffenheit. In Wasser und Essigsäure ist dieser Niederschlag nicht löslich, wohl aber in Mineralsäuren. Erhitzt bleibt nach Verflüchtigung des Ammoniaks Uranpyroarseniat $(UO)_4As_2O_7$ zurück als eine hellgelbe Masse, die zuweilen eine grünliche Farbe angenommen, die aber durch Befeuchten mit Salpetersäure und abermaliges Glühen wieder in die gelbe übergeführt werden kann. Da auch bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd diese Basen mit in die Fällung gehen, so ist bei der Fällung die Gegenwart dieser Körper zu vermeiden.

Das Ausfällen des Niederschlags wird durch Kochen wesentlich unterstützt, ebenso wie das Auswaschen durch häufiges Decantiren und Aufkochen der neu zugesetzten Wassermengen ausgeführt werden muss.

Das Absetzen des Niederschlages wird durch Zusatz einiger Tropfen Chloroform unterstützt, welches der halb erkalteten Lösung zugesetzt und mit der Fällung aufgekocht wird.

Da in den meisten Fällen ein ungenügendes Resultat erhalten wurde,

---

*) Bei den folgenden Berechnungen ist das Aequivalent des Urans nach Ebelmen zu 118,8 angenommen.

war es meine Aufgabe, zu untersuchen, wo der Fehler lag und wodurch derselbe am besten beseitigt werden kann.

Lösung. Es wurde eine Lösung dargestellt, die in einem Liter 15,694 Grm. $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$ enthielt (50 CC. gaben eingedampft 0,3455 Grm. $Na_4As_2O_7$). 50 CC. enthielten also 0,7847 Grm. $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$, entsprechend 0,22447 $As_2O_5 = 0,7819$ Grm. $(UO)_4As_2O_7$.

Versuch. 50 CC. der gestellten Lösung wurden 20 CC. Ammonflüssigkeit (0,96) zugesetzt, mit Essigsäure stark sauer gemacht und mit Uranlösung gefällt. Es entstand besonders beim Kochen ein schleimiger Niederschlag von arsensaurem Uran-Ammoniumoxyd, der, durch wiederholtes Kochen und Decantiren gereinigt, abfiltrirt und so lange ausgewaschen wurde, bis durch K_4FeCy_6 kein Uran mehr nachzuweisen war und ein Tropfen des Filtrats auf einem Platinblech erhitzt die Abwesenheit eines feuerbeständigen Körpers constatirte. Nachdem das Filter getrocknet, wurde der Niederschlag möglichst vom Filter getrennt, das Filter vollständig verbrannt und dann der Niederschlag geglüht. Es fanden sich

	I.	II.	
$(UO)_4As_2O_7$	0,7794	0,7801	Grm.

Sowohl Filtrat als Waschwasser wurden auf's Sorgfältigste untersucht, doch konnte Arsen in denselben nicht nachgewiesen werden. Ich hatte also mit einem Körper zu thun, der in heissem Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich war. Dass trotzdem ein zu niedriger Werth gefunden, konnte also nur darin seinen Grund haben, dass beim Glühen eine Reduction stattgefunden hatte und es war anzunehmen, dass wie beim Ammoniummagnesiumarseniat das entweichende Ammoniak eine Reduction der Arsensäure bewerkstellige. Es wurde deshalb versucht, den Niederschlag langsam zu glühen.

Es wurde derselbe sorgfältig vom Filter abgelöst, letzteres unter Zufügung von etwas Ammoniumnitrat verbrannt, dann die Substanz in den erkalteten Tiegel eingebracht und erst eine halbe Stunde in einem mässig erhitzten Sandbade erwärmt. Dann wurde eine halbe Stunde auf eine heisse Eisenplatte gestellt und zuletzt die directe Flamme angewandt. Vor dem Wägen wurde nochmals mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, welche Operation auch während des Erhitzens im Sandbade öfters wiederholt worden war. Es gelang mir auf diese Art, die Reduction möglichst zu verhindern, wie folgender Versuch zeigt.

Die Analyse ergab

	I.	II.	III.	
$(UO)_4As_2O_7$	0,7815	0,7811	0,7808	(berechnet 0,7819) Grm.

Um einem so langsamen Erhitzen zu entgehen, wurde im Sauerstoffstrom geglüht auf dieselbe Weise, wie ich es bei der arsensauren Ammonmagnesia ausgeführt. Das Filter wurde erst vorsichtig verbrannt, dann die Substanz in den Tiegel gebracht, 5 Minuten der Tiegel gelinde angewärmt und dann heftig geglüht. Während der ganzen Operation wurde ein kräftiger Sauerstoffstrom unterhalten.

	I.	II.
Es ergab sich $(UO)_4As_2O_7$	0,7810	0,7809 Grm.

II. Versuch. Die Fällung wurde in derselben Weise ausgeführt, nur dass ein grösserer Zusatz von Ammon, 40 CC., gemacht wurde, um zu constatiren, ob die Gegenwart von Ammonsalz auf die Genauigkeit der Bestimmung von Einfluss wäre. Gefunden wurden

	I.	II.
$(UO)_4As_2O_7$	0,7811	0,7810 Grm.

Auch die Gegenwart einer grossen Menge Chlorammonium war ohne störenden Einfluss, denn bei Anwendung von 50 CC. der obigen Lösung, 20 CC. Chlorammoniumlösung (1 : 10), 20 CC. Ammonflüssigkeit und Essigsäure wurden erhalten

I. 0,7810 II. 0,7808 Grm.

III. Versuch. Es bleibt jetzt noch zu constatiren, ob ebenso günstige Resultate bei der Ueberführung des Arsentrisulfids in Arsensäure erzielt werden. Es wurde deshalb eine Lösung hergestellt, die in 500 CC. 1,932 Grm. As_2O_3 enthielt; 50 CC. enthielten also 0,1932 Grm. As_2O_3 entsprechend 0,7817 Grm. $(UO)_4As_2O_7$.

1) In 50 CC. wurde das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Arsentrisulfid in Kalilauge gelöst und in der Kälte mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure in Arsensäure übergeführt, dann das überschüssige Chlor und die Salzsäure vertrieben, mit Ammon versetzt, Essigsäure im Ueberschuss zugesetzt und auf 250 CC. verdünnt. In je 50 CC. wurde die Fällung vorgenommen, der Versuch 4 mal ausgeführt und gefunden

	I.	II.	III.	IV.
$(UO)_4As_2O_7$	0,1558	0,1557	0,1560	0,1599,

berechnet 0,1563 Grm.

2) Das aus 50 CC. erhaltene Arsentrisulfid wurde durch rothe rauchende Salpetersäure oxydirt, durch Ammon abgestumpft, dann Essigsäure und essigsaures Uranoxyd zugefügt.

Das Auswaschen war in diesem Versuche nicht so schwierig, ein wesentlicher Vortheil bei einer Bestimmung, deren Hauptnachtheil dadurch beseitigt wird. Erhalten wurden

	I.	II.	III.
$(UO)_4As_2O_7$	0,1558	0,1557	0,1561,

berechnet 0,1563 Grm.

Da das arsensaure Uranoxyd-Ammon in Wasser und Essigsäure vollständig unlöslich ist und die Bestimmung als Uranpyroarseniat bei vorsichtigem Glühen schnell sehr gute Resultate liefert, so kann diese Methode der Arsensäurebestimmung, als allen andern vorzuziehen, empfohlen werden.

Ueber die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben gleichzeitig auftretender Kohlensäure.

Von

R. Fresenius.

Bei der Analyse der rohen Soda oder des Auslaugungsrückstandes derselben und in nicht wenigen anderen Fällen tritt beim Erhitzen der Substanz mit einer Säure neben Kohlensäure Schwefelwasserstoff auf. Zur Bestimmung beider kannte man bisher kein Verfahren, welches eine directe Wägung jeder der beiden Säuren gestattet hätte; man musste vielmehr, wenn beide neben einander bestimmt werden sollten, zu verhältnissmässig umständlichen Methoden schreiten. Gewöhnlich liess ich früher*) die Gase durch eine heisse Lösung von essigsaurem Kupferoxyd leiten, um den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, dann durch schwefelsäuregetränkten Bimsstein und Chlorcalcium enthaltende U-förmige Röhren, um den Wasserdampf zu entfernen, und endlich in einen Kaliapparat und eine Natronkalkröhre, um aus deren Gewichtszunahme die Kohlensäure zu bestimmen. Da das Schwefelkupfer abfiltrirt, auf nassem oder trocknem Wege oxydirt und die entstandene Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt werden musste, so war das Verfahren umständlich, und ausserdem, da es

---

*) Vergl. meine Anleit. zur quantitativen Analyse. 5. Aufl. S. 746.

nicht leicht gelang, aus der Kupferlösung alle Kohlensäure auszutreiben, auch nicht sehr genau.

Ich beschäftigte mich daher schon seit längerer Zeit mit der Frage, ob sich nicht beide Gase durch trockne Absorptionsmittel trennen und somit in einfacher Weise aus der Gewichtszunahme von verschiedenen Absorptionsröhren bestimmen liessen. Das Ziel wurde nach mancherlei nicht befriedigenden Versuchen schliesslich auf sehr einfache Art und in vollkommen genügender Weise erreicht. Die Analyse der rohen Soda und anderer ähnlicher Körper wird durch das neue Verfahren auf's Wesentlichste abgekürzt und erleichtert, und die Genauigkeit der Bestimmung der Kohlensäure und des beim Behandeln mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweichenden Schwefels wesentlich gesteigert.

Ich bespreche im Folgenden unter A. die Absorptionsmittel, unter B. den Apparat und die Ausführung der Analyse und gebe unter C. analytische Belege.

A. Die Absorptionsmittel.

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs eignet sich am Besten mit Kupfervitriollösung getränkter und in richtiger Weise getrockneter Bimsstein. — Der Grad des Trocknens ist vom grössten Einfluss auf das Resultat, und der Umstand, dass diess nicht von vornherein erschlossen werden konnte, liess anfangs viele Versuche misslingen.

Trocknet man nämlich den Kupfervitriol-Bimsstein nur bei 100⁰, so färben sich die Stückchen beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff nur hellbraun, eine Erhitzung findet dabei nicht statt und die Menge des absorbirten Schwefelwasserstoffs ist gering. Bei einem directen Versuch nahmen 14 Grm. nur 0,067 Grm. Schwefelwasserstoff auf. — Trocknet man bei 150—160⁰ C., also bei einer Temperatur, wobei der Kupfervitriol seine 4 Aeq. Krystallwasser verliert und nur 1 Aeq. Halhydratwasser zurückhält, so färben sich die Stückchen bei Schwefelwasserstoffeinwirkung unter gelinder Erhitzung dunkelschwarz und es wird eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff aufgenommen; bei directen Versuchen von 14 Grm. so getrockneten Kupfervitriol-Bimssteins etwa 0,2 Grm. Schwefelwasserstoff. Eine weitere Zersetzung der auf einander einwirkenden Stoffe findet hierbei nicht statt. — Trocknet man endlich bei 250⁰ C., entfernt man somit auch das Halhydratwasser, so färben sich die Stückchen bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auch dunkelschwarz und zwar unter heftiger Erhitzung. Die Absorption ist auch dann reichlich, aber von weiter gehenden Zersetzungen begleitet. Es tritt nämlich

in Folge der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das ganz entwässerte Salz Schwefelsäurehydrat auf, welches sich mit Schwefelwasserstoff in der Art zersetzt, dass S ausgeschieden, Wasser gebildet und schweflige Säure entwickelt wird ($HO,SO_3 + HS = SO_2 + 2\,HO + S$).

Die Trocknung bei 150—160° C. ist somit die richtige, und folgende Vorschrift zur Darstellung des Kupfervitriol-Bimssteins liefert ein durchaus geeignetes Präparat.

Uebergiesse in einer kleinen Porzellanschale 60 Grm. Bimsstein in erbsengrossen Stückchen mit einer heissen concentrirten Lösung von 30 bis 35 Grm. Kupfervitriol, bringe die Masse unter stetem Umrühren zur Trockne, setze die Schale dann in ein Luft- oder Oelbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 160° C. erhalten wird und lasse sie etwa 4 Stunden lang darin. Das Präparat ist jetzt fertig, die Stückchen erscheinen weiss mit einem Stich in's Bläuliche; man hebe sie in einem durch einen Kautschukstopfen sehr gut verschlossenen kleinen Kolben auf.

Zur Aufnahme des Kupfervitriol-Bimssteins dienen leichte U-förmige Röhrchen von etwa 10 Centimeter Schenkellänge und etwa 15 Millimeter Durchmesser. Zu jeder Bestimmung braucht man zwei derselben. Das, welches dem Gasstrom zunächst dargeboten wird, ist zu $^5/_6$ mit dem Kupfervitriol-Bimsstein, zu $^1/_6$ mit Chlorcalcium gefüllt, das zweite ist im vorderen Schenkel mit Kupfervitriol-Bimsstein, im hinteren in der unteren Hälfte mit Bleihyperoxyd, in der oberen mit Chlorcalcium gefüllt. Das erste, welches ungefähr 14 Grm. Kupfervitriol-Bimsstein enthält, kann somit etwa 0,2 Grm. Schwefelwasserstoff absorbiren, das zweite soll nur etwa vom ersten unabsorbirt gebliebene Spuren Schwefelwasserstoff, ferner etwa auftretende geringe Mengen schwefliger Säure aufnehmen.*) Zur Absorption der Kohlensäure dienen Natronkalkröhren, welche am Ausgangsende etwas Chlorcalcium enthalten oder — bei grossen Kohlensäuremengen — ein Kaliapparat mit einem darauf folgenden Natronkalk und Chlorcalcium enthaltenden Röhrchen.

B. Der Apparat und die Ausführung der Analyse.

Der Apparat ist abgebildet auf Tafel I. und in allen seinen Theilen leicht zu überschauen.

Die zur Analyse bestimmte abgewogene Substanz bringt man in die kleine Kochflasche a und zwar in einer Menge, welche zur Absorptions-

*) Wenn der Kupfervitriolbimsstein genau nach der obigen Angabe bereitet wurde, ist — wie weitere Erfahrungen gelehrt haben — die Mitverwendung von Bleihyperoxyd unnöthig.

kraft der Kupfervitriol-Bimsstein- und Natronkalkröhren im richtigen Verhältnisse steht. Die Röhre u, welche nicht zu eng sein darf, führt zu dem kleinen aufwärts gerichteten Kühlapparat b, welcher den Zweck hat, die beim späteren Kochen entweichenden salzsäurehaltigen Wasserdämpfe zu condensiren. Da, um den Schwefelwasserstoff vollständig auszutreiben, das Kochen längere Zeit fortgesetzt werden muss, so ist der kleine Kühlapparat durchaus erforderlich. Die oben zu einer Kugel erweiterte Kühlröhre, welche ebenfalls nicht zu eng sein darf, führt zu dem unten etwas Chlorcalcium enthaltenden, im Uebrigen leeren Rohre e. Von den nun folgenden Röhren enthalten f, g und h bei 200° C. getrocknetes Chlorcalcium, i Kupfervitriol-Bimsstein und Chlorcalcium, k Kupfervitriol-Bimsstein, Bleihyperoxyd und Chlorcalcium, l und m Natronkalk und Chlorcalcium. i, k, l und m sind genau gewogen. n enthält in der Kugel Natronkalk, im Rohr Chlorcalcium und dient als Schutzrohr. o wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dient zur Beobachtung des Ganges der Operation, p ist der Saughahn einer Wasserluftpumpe. Derselbe kann natürlich auch durch einen jeden sonstigen Aspirator ersetzt werden.

Schliesst man den Schraubenquetschhahn s an der in die Kochflasche a führenden Trichterröhre t und öffnet den Saughahn p, so erfährt man, ob der Apparat in allen seinen Theilen schliesst; denn wenn dieses der Fall, so hört der Durchgang von Luftblasen durch das Wasser in o allmählich auf.

Ist diess der Fall, so füllt man den Trichter über dem Quetschhahn s wiederholt mit Wasser und lässt diess durch Oeffnen von s nach a fliessen, dann bringt man in gleicher Weise Salzsäure von etwa 1,12 spec. Gew. in die Kochflasche, so dass die Säure deutlich vorwaltet. Die Flüssigkeit fülle a etwa zu einem Drittel an.

Nachdem eine etwa eintretende heftigere Gasentwickelung nachgelassen hat, nimmt man das Trichterchen über s ab, steckt an seiner Statt die kleine Glasröhre v in das Schlauchstück über s, öffnet den Schrauben-Quetschhahn ein wenig, so dass ein schwacher Luftstrom unausgesetzt durch die Flüssigkeit in a und den ganzen Apparat streicht und erhitzt dann die Kochflasche a, so dass deren Inhalt in fortwährendem gelindem Sieden bleibt. Sobald das Wasser im Kühlapparat anfängt warm zu werden, öffnet man den mit der Wasserleitung in Verbindung stehenden Hahn c in geeigneter Weise und sorgt so für richtige Abkühlung. — Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Kupfervitriol-Bimsstein gibt sich durch fortschreitende Schwärzung, die der Kohlensäure auf den Natronkalk durch fortschreitende Erwärmung des Röhreninhaltes zu erkennen. Nachdem der Inhalt von a etwa

5 Minuten lang in gelindem Sieden war, öffnet man den Schraubenquetschhahn ein wenig mehr, so dass ein etwas stärkerer Luftstrom hergestellt wird und der Schwefelwasserstoff wie die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit entfernt und den Absorptionsröhren zugeführt wird. Damit die in den Apparat eintretende Luft ganz frei von Kohlensäure wird, leitet man sie erst durch die in q enthaltene Kalilauge, dann durch das grosse Natronkalkrohr r. — Ob Kupfervitriol-Bimsstein und Natronkalk zu der Menge der entwickelten Gase in richtigem Verhältnisse stehen, ersieht man daraus, dass der Kupfervitriol-Bimsstein in dem zweiten Absorptionsröhrchen k sich kaum mehr schwärzt und der Natronkalk in der zweiten Röhre m sich kaum mehr erwärmt.

Nachdem der stärkere Luftstrom 15 Minuten lang durch die siedende Flüssigkeit gestrichen ist, nimmt man die Lampe unter a weg, lässt aber den Luftstrom noch weitere 10 Minuten durch die Flüssigkeit streichen. Die Absorptionsröhren sind jetzt wieder kalt geworden und die Operation ist beendigt. Man entfernt daher den Schlauch bei n, schliesst p, nimmt die Absorptionsröhren ab und wägt sie. Die Gewichtszunahme der Kupfervitriolröhren gibt die Menge des Schwefelwasserstoffs, die der Natronkalkröhren die Menge der Kohlensäure an. — Hat man nach Vorschrift gearbeitet, so wird die Luft in a, e etc. nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen.

Man könnte fürchten, dass durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft, welche anfänglich in der Kochflasche sich befindet und später durchgesogen wird, Schwefelwasserstoff unter Schwefelausscheidung oder Schwefelsäurebildung zersetzt werde. Wäre diess der Fall, so würde dadurch die Methode an sich nicht unbrauchbar werden, denn man brauchte ja den Luftstrom nur durch einen Wasserstoffstrom zu ersetzen und die Kochflasche anfangs mit diesem Gase zu füllen.

Um festzustellen, ob diess nothwendig sei, erhitzte ich vollkommen klares Schwefelwasserstoffwasser in der Menge, wie es etwa bei der Operation erhalten wird, und in einer auf gleiche Weise eingerichteten Kochflasche 15 bis 20 Minuten lang unter mässigem Durchsaugen von Luft, zum Sieden und beobachtete, ob dabei eine Schwefelausscheidung Statt fand. Es war diess nicht der Fall, auch enthielt die gekochte Flüssigkeit keine Schwefelsäure. Somit kann der oxydirende Einfluss der Luft als eine Fehlerquelle nicht betrachtet werden und es ist nicht erforderlich, den Luftstrom durch einen Wasserstoffstrom zu ersetzen.

C. Analytische Belege.

1) Zersetzung von gefälltem und nach dem Trocknen unter Zusatz von Schwefel im Wasserstoffstrom geglühtem Schwefelmangan.

Angewandt:

a. 0,5519 Grm. b. 0,6214 Grm.

	a.	b.
Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres	0,1984	0,2180,
« « 2. «	0,0162	0,0235,
im Ganzen	0,2146	0,2415 Grm.

Danach lieferte das Schwefelmangan Schwefelwasserstoff:

Nach a. . . . . 38,88 Proc.
« b. . . . . 38,86 «

Nach der Berechnung liefert MnS 39,08 Proc. HS.

Aber der Inhalt der Kochflaschen war nicht vollkommen klar, es hatte sich vielmehr in beiden eine Spur Schwefel ausgeschieden, woraus zu schliessen, dass dem angewandten MnS eine Spur von MnS_2 beigemengt war. — Die sehr geringe Menge ausgeschiedenen Schwefels von a wurde auf einem gewogenen Filterchen gesammelt, getrocknet und gewogen. Sie betrug 0,0012 Grm.

Somit beträgt die Menge des MnS, welches den Schwefelwasserstoff geliefert hatte, 0,5519 — 0,0012 = 0,5507 Grm., die Menge des daraus erhaltenen Schwefelwasserstoffs beträgt alsdann 38,97 Proc. und somit die Differenz gegenüber dem berechneten Resultate nur — 0,09 Proc.

2) Zersetzung von Schwefeleisen, welches durch Glühen eines Gemenges von entwässertem reinem Eisenvitriol und Schwefel im Wasserstoffstrom, unter mehrmaligem Zugeben von Schwefel und Glühen bis zu constantem Gewichte erhalten worden war.

Angewandt: 0,3116 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres .	0,1084,
« « 2. « .	0,0053,
im Ganzen .	0,1137 Grm.

Sonach lieferte das Präparat 36,49 Proc. Schwefelwasserstoff, während die Formel FeS 38,63 Proc. verlangt.

Aber noch weit weniger als bei der Zerlegung des Schwefelmangans war hier eine solche unmittelbare Vergleichung des gefundenen mit dem berechneten Resultate gestattet, indem in der Kochflasche eine weit erheblichere Menge ausgeschiedenen Schwefels sich fand, welcher durch

Spuren eingeschlossenen Schwefeleisens noch etwas schwärzliche Farbe hatte. *) Die Menge dieses Rückstandes betrug 0,0168 Grm. Somit stammte der erhaltene Schwefelwasserstoff aus 0,3116 — 0,0168 = 0,2948 Grm. Substanz und für das zersetzte FeS ergeben sich somit 38,55 Proc. Schwefelwasserstoff. Die Differenz des gefundenen mit dem berechneten Resultate beträgt somit nur 0,08 Proc.

3) Zersetzung käuflichen Schwefeleisens neben kohlensaurem Kalk.

Angewandt:

a. 0,5957 Grm. Schwefeleisen und
0,6719 Grm. reiner und wasserfreier kohlensaurer Kalk.

b. 0,4049 Grm. Schwefeleisen und
0,5486 Grm. kohlensaurer Kalk.

Gewichtszunahme:

	a.	b.
des 1. Kupfervitriolrohrs	0,1738	0,1320,
« 2. «	0,0353	0,0101,
im Ganzen HS	0,2091	0,1421 Grm.,
des 1. Natronkalkrohrs	0,2946	0,2417,
« 2. «	0,0013	0,0000,
im Ganzen CO_2	0,2959	0,2417 Grm.

Sonach lieferte das käufliche Schwefeleisen:

nach a. 35,10 Proc. Schwefelwasserstoff,
« b. 35,09 « « ,

und im kohlensauren Kalk, bei welchem die Berechnung 44,00 Proc. Kohlensäure verlangt, wurden gefunden:

nach a. . . . . 44,04 Proc.,
« b. . . . . 44,06 « .

4) Zersetzung roher Sodaschmelze.

Angewandt rohe Soda in fein zerriebenem Zustande:

a. 0,6724 Grm. b. 0,7921 Grm.

Gewichtszunahme:

---

*) Diese Erfahrung, wie auch die bei Schwefelmangan gemachte, stimmt mit den Angaben von H. Rose (Pogg. Ann. **110**, 126) nicht vollkommen überein. Ich veranlasste daher einen meiner Assistenten Herrn Deus den Gegenstand einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und hoffe bald in der Lage zu sein, die Resultate derselben mittheilen zu können.

	a.	b.
des 1. Kupfervitriolrohrs	0,1031	0,1027,
« 2. «	0,0028	0,0226,
im Ganzen HS	0,1059	0,1253 Grm.,
des 1. Natronkalkrohrs	0,1445	0,1681,
« 2. «	0,0000	0,0016,
im Ganzen CO_2	0,1445	0,1697 Grm.

Sonach lieferte die Sodaschmelze

	nach a.	nach b.
Schwefelwasserstoff . . .	15,75 Proc.	15,81 Proc.
Kohlensäure	21,49 «	21,42 « ,

das heisst Resultate, deren Uebereinstimmung auch strengen Anforderungen genügen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber eine neue Methode der quantitativen Analyse. H. Carmichael*) beschreibt eine neue Methode der quantitativen Analyse, durch welche eine grössere Genauigkeit der Resultate erzielt werden soll, indem sie die beim Decantiren, beim Trennen der Niederschläge von den Filtern, beim Verbrennen der letzteren, bei der Berechnung der Aschen, beim Gebrauche vieler Gefässe, welche den Lösungen etwas mittheilen oder entziehen können etc., eintretenden unvermeidlichen Fehler zu beseitigen gestattet. Andererseits soll durch dieselbe auch grosse Ersparniss an Zeit und Mühe ermöglicht werden, weil sie die Anwendung geringerer Mengen der zu analysirenden Substanzen erlaubt, als bei den bisherigen Verfahrungsweisen benutzt zu werden pflegen.

Die Methode beruht auf der Anwendung eines Apparates, welcher in Fig. 1 in $^1/_4$ der natürlichen Grösse dargestellt ist. Derselbe besteht aus einem zweimal gebogenen Glasrohr mit einer trichterförmigen Erweiterung am einen Ende, deren Boden mit vielen kleinen Löchern ver-

*) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 6, p. 481.

sehen ist. Der andere Schenkel passt in das T-förmige Rohr BCD, das bei B mit einem Kautschukringe luftdicht verschlossen wird. Dieses Rohr wird in der Glasplatte EF befestigt und darin ebenfalls durch einen Kautschukring luftdicht eingefügt. EF wird mit einer Kautschukkappe bedeckt. Zwischen B und C wird ein Seitenrohr angebracht, das bei D rechtwinkelig gebogen ist, damit der Quetschhahn, der den kleinen bei D angebrachten Kautschukschlauch schliesst, recht leicht zu handhaben ist. Die Kappe wird, ebenso wie der Ring B ein wenig mit Fett bestrichen. Die Ränder der Bechergläser können sehr leicht auf einer ebenen Sandsteinplatte geschliffen werden. Wenn das Ganze genau hergestellt ist, schliesst der Deckel EF so vollkommen, dass das Becherglas 24 Stunden lang luftleer erhalten werden kann.

Fig. 1.

Als Kern der Methode verdient der Filtrirknopf A, Fig. 2, von dessen richtiger Herstellung Alles abhängt, eine besondere Aufmerksamkeit. Man bläst an das Ende eines Rohres von 2 MM. innerem Durchmesser eine dicke Kugel, macht sie unten platt, lässt sie etwas erkalten und bohrt, während das Glas in kaum weichem Zustande erhalten wird, mit einem feinen, weissglühenden Stahldraht durch die abgeplattete Fläche. Die Löcher müssen dicht neben einander liegen und dürfen nicht mehr als 0,7 MM. im Durchmesser haben. Die Breite des Randes ab, Fig. 2, muss sich nach der Art des Papiers richten, mit welchem der Knopf später bedeckt werden soll. Für gewöhnliches Papier muss er 3 Mm. breit sein, es ist aber besser, feines schwedisches Papier zu gebrauchen, und dann wird ein Rand von 2 MM. genügen. Das Sieb, welches sich auf diese Weise bildet, wird geschliffen. Das Rohr selbst wird so gebogen, dass der Schenkel B etwas länger als A ist. Die Höhe bc muss gering sein, damit die am Schlusse des Filtrirens durchsteigende Luft alle Flüssigkeit forttreibt. Zum allgemeinen Gebrauche gibt ein

Fig. 2.

Durchmesser von 2,5 CM. eine passende Grösse. Im Ganzen sind ungefähr fünfzig Löcher erforderlich, man kann sich indessen mit weniger begnügen, wenn man sie unter einander mit Flusssäure durch feine Rinnen verbindet.

Der Apparat steht durch einen starkwandigen Kautschukschlauch mit irgend einer Luftpumpe in Verbindung. Für die einfachste und beste Pumpe erklärt der Verf. das Saugen mit den Lippen, allein die Fähigkeit diese Pumpe zu benutzen sei in sehr ungleichem Grade vorhanden. Directe Versuche hätten ihm ergeben, dass die menschliche Saugkraft von 10 bis 695 MM. Quecksilber schwanke, d. h. ungefähr von $^1/_{76}$ bis $^9/_{10}$ Atmosphären. Wenn man nicht über $^1/_2$ Atmosphäre mit Leichtigkeit saugen könne, oder wenn man mit unangenehmen Gasen zu thun habe, soll man sich einer Sprengel'schen Luftpumpe oder eines Aspirators bedienen.

Beim Gebrauche wird die Luft ausgepumpt, während man A in Wasser eintaucht; der rasche Strom reisst alle Unreinigkeiten mit fort und dient gleichzeitig dazu, das Becherglas auszuspülen. Sodann wird ein Scheibchen Filtrirpapier von demselben Durchmesser wie A dagegen gedrückt, welches hängen bleibt, selbst wenn man zurückbläst und auch unter vollem Atmosphärendruck nicht zerreisst. Das Gefäss wird wieder luftleer gemacht, nachdem die Filtrirscheibe in die Lösung, jedoch nie bis auf den Boden, eingetaucht worden ist. Wenn die Lösung abfiltrirt worden ist, wäscht man den Niederschlag etwas aus, zieht dann den Apparat mit dem anhaftenden Niederschlage heraus, spült das Uebrige in einen tarirten Tiegel, in welchen man dann auch den Knopf eintaucht, um nun vollständig auszuwaschen. Man lässt hierauf die Luft einige Zeit lang durch den Niederschlag streichen, wodurch die Substanz beinahe trocken wird, während gallertartige Niederschläge Risse erhalten und zusammenschrumpfen. Darauf öffnet man den Quetschhahn, lässt Luft in das Becherglas und nimmt das Filtrirrohr sowohl aus dem Tiegel wie aus dem Deckel FE. Wenn der Process richtig ausgeführt wird, bleibt das Scheibchen oben auf dem Niederschlage liegen. Die obere Fläche des Knopfes erscheint rein, nur am unteren Rande bleibt ein ganz kleiner Ring der Substanz, den man dadurch auch gewinnt, dass man ein Stückchen Filtrirpapier mit der einen Hand gegen den Knopf hält, mit der anderen das Rohr dreht und das Papier mit der daran haftenden geringen Menge des Niederschlags in den Tiegel bringt.

Letzterer wird nun mit aufgelegtem Deckel im Luftbad auf 105° erhitzt. Die Niederschläge trocknen bei dieser Temperatur mit ausserordentlicher Schnelligkeit und es ist nachher keine Gefahr des Spritzens

vorhanden. Der Tiegel wird darauf ohne Deckel erhitzt, bis das wenige Papier verbrannt ist und dann bedeckt geglüht.

In den allermeisten Fällen genügt die oben angegebene Grösse des Knopfes, für gallertartige Niederschläge, wie Eisenoxydhydrat und Thonerde, ist jedoch eine solche von 3,5 CM. Durchmesser zweckmässig, auch bietet eine kleine Platinschale von ungefähr 28 Grm. Gewicht vor dem Tiegel mancherlei Vorzüge.

Bei der Raschheit, mit welcher man nach diesem Verfahren arbeiten kann, hat man öfter gleichzeitig sehr viel Tiegel auf 105⁰ zu erhitzen, was sich nur mit Hülfe eines Luftbades mit einem Gasregulator ausführen lässt. Der Verf. verwirft die sämmtlichen ihm bekannten Regulatoren, weil sie entweder nicht einfach genug und zu kostspielig seien, oder leicht in Unordnung geriethen, oder auch ihrem Zwecke gar nicht entsprächen, und benutzt dazu eine Vorrichtung, welche von Jedem, der etwas Uebung im Glasblasen hat, angefertigt werden kann.

Dieselbe ist durch Fig. 3 veranschaulicht. — Ein 40 CM. langes, 0,6 CM. im Durchmesser haltendes Glasrohr wird dreimal so gebogen, dass es unter eine innerhalb des Luftbades angebrachte Platte passt und oben aus einem Loch herausragt, ohne irgendwo mit dem Bade selbst in Berührung zu kommen. Bei a wird ein Rohr von 2 MM. innerem Durchmesser angebracht, das nach oben mit dem grösseren Rohr gleichgerichtet wird und sich bei c in zwei Arme verzweigt. Letztere sind so gebogen, dass ihre horizontalen Schenkel in eine gerade Linie fallen. Bei d und e werden diese durchstochen und zwar in der Weise, dass sich beim Herausziehen des durchstechenden Platindrahtes kleine Ansätze bilden, deren feine Spitzen beinahe zugeschmolzen und miteinander durch einen Kautschukschlauch verbunden werden. Das untere Ende des weiten Rohres wird zugeschmolzen und das obere mit einem feinen Korkstopfen (keinem Kautschukstopfen) geschlossen, in welchen ein langer dünner Glasstab eingepasst ist. Der

Fig. 3.

Stopfen muss bis an ab reichen, damit kein Platz für Luft vorhanden ist. Nachdem das Ganze mit Quecksilber gefüllt worden ist, befreit man letzteres durch Erhitzung mit einer Flamme von Luft und Feuchtigkeit. Der eine der Schenkel g und h steht mit dem Gashahn, der andere mit dem Brenner in Verbindung. Die Oeffnungen bei d und c sind so fein, dass das durch sie hindurchströmende Gas für sich allein nicht im Stande ist, das Bad bedeutend zu erwärmen, allein sie verhindern, dass das plötzliche Steigen des Quecksilbers die Flamme löscht. Beim Gebrauche lässt man das Thermometer allmählich steigen, bis es den erwünschten Grad erreicht hat, dann schiebt man den Glasstab in das Rohr, bis das Quecksilber bei x beinahe gegen die möglichst scharfe Kante c stösst. Die Empfindlichkeit des Apparates hängt natürlich von der Menge des Quecksilbers und der Ausdehnung der Oberfläche desselben ab. Bei den angegebenen Verhältnissen bleibt das Bad selbst in einem Luftzuge und unter verändertem Gasdruck bis auf einen Bruchtheil eines Grades constant. — Der Verf. hat einen solchen Apparat zwei Jahre lang im Gebrauch gehabt, ohne dass die geringste Oxydation des Quecksilbers stattfand, was er auf Rechnung der Abkühlung setzt, welche das Quecksilber in dem kleinen aus dem Bade herausragenden Rohre erleidet.

Als Vortheile seiner Methode führt der Verf. hauptsächlich folgende an:

1) Das gefährliche Abgiessen der Flüssigkeiten wird vermieden.

2) Das Auswaschen des Filtrums, die Verbrennung desselben und die Berechnung der Asche werde beseitigt, denn der Aschengehalt eines Filtrums von 12 CM. Durchmesser sei 0,0005 Grm., wonach die Asche des bei dem Verfahren des Verf's. benutzten Scheibchens 0,00002 Grm. wiegen würde. Selbst wenn das Filter von schlechtem Papier wäre und etwas mehr Asche lieferte, so könnte letztere keinen Einfluss äussern.

3) Die Geschwindigkeit, mit der man filtriren kann, ist sehr gross. Wasser fliesst in einem derartig ununterbrochenen Strahle aus der Mündung der Röhre, dass es wie eine Fortsetzung der letzteren aussieht und dass man einen offenen Heber vor sich zu haben glaubt. Das Abfiltriren von einem Niederschlage geht zwar langsamer von statten, allein die Geschwindigkeit, welche natürlich stets von der Natur der Niederschläge abhängig ist, scheint in demselben Grade die des gewöhnlichen Filtrirverfahrens zu übertreffen, wie diess beim Durchfliessen des Wassers der Fall ist. Es scheint in der That das Maximum der Schnelligkeit erreicht zu sein, denn der Druck ist möglichst gross und die einzige Hem-

mung ist die Substanz selbst, und wenn irgend eine Einrichtung schnelleres Filtriren ermöglichen sollte, so könnte das nur daher kommen, dass die Flüssigkeit sich einen Weg neben dem Niederschlage oder dem Filter gebahnt hätte. In dieser Beziehung soll die beschriebene Methode der Bunsen'schen gar nicht nachstehen, an welcher der Verf. die Ausstellung macht, dass es sehr schwer sei, das Filtrum in den Trichter einzupassen, weshalb häufig, selbst wenn man die grösste Sorgfalt angewandt habe, die Luft an der Seite durchströme, in Folge wovon die Lösung unten an dem Stopfen herum und selbst in das Abzugsrohr geschleudert werde, was sehr leicht einen Verlust verursache. Bei des Verf's. Verfahren kann, da das Filtrirrohr unter die Flüssigkeit taucht, Luft unmöglich durchstreichen, bis der Niederschlag vollkommen ausgewaschen ist. Auch das Arbeiten mit Flaschen scheint dem Verf. nicht besonders angenehm zu sein.

4) Die Vereinfachung des Apparates, der als Filtrirgestell, Trichter, Heber, Pipette etc. dienen soll, sei beachtenswerth.

5) Das Ganze lässt sich leicht vor Staub schützen und vermittelst Durchleitens eines Gases lässt sich eine filtrirende Flüssigkeit vor Berührung mit der Luft bewahren. Eine Lösung, die sich im Kochen befindet, kann leicht filtrirt werden.

6) Ein paar Milligramm einer Substanz sollen schon für eine vollständige Analyse ausreichen, wodurch eine grosse Zeitersparniss erzielt wird. Kleine Mengen der Niederschläge haften ganz an dem Filtrirscheibchen, welches direct auf dem Tiegeldeckel verbrannt werden kann.

Bezüglich der Resultate einiger nach der beschriebenen Methode ausgeführter Analysen, welche der Verf. noch mittheilt, müssen wir auf die Originalabhandlung Bezug nehmen.

Beobachtungen über die Bildung von Krystallen in Glasflüssen bei Behandlung derselben vor dem Löthrohr hat Wunder*) veröffentlicht. Dieselben beziehen sich auf das Verhalten der Salze von Magnesia, Kalk, Baryt, Strontian, Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde, Ceroxyd und Wolframsäure, sowie auf das von Dolomit für sich und mit Zusätzen von Kalk oder Magnesia, endlich auf das von kohlensaurem Natron in der Borax- und in der Phosphorsalzperle. Die Bildung der mit Hülfe eines Mikroskopes bei 80 bis 100facher linearer Vergrösserung zu beobachtenden Krystalle tritt ein, wenn verschiedene Verbindungen der genannten Erden etc. mit Borax oder Phosphorsalz zusammenge-

*) Programm der höheren Gewerbeschule zu Chemnitz. Ostern 1870.

schmolzen und die erhaltenen Perlen nach vollkommenem oder theilweisem Erkalten auf's Neue einer höheren Temperatur, und zwar einer Temperatur ausgesetzt werden, welche bezüglich ihrer Höhe und der Zeit, während welcher sie wirken muss, von dem Schmelzpunct des betreffenden borsauren Salzes, von der Löslichkeit desselben in dem Glasflusse und von dem Grade der Sättigung des letzteren abhängig ist. Der charakteristische Habitus, welchen die Krystalle der einzelnen Verbindungen besitzen, sichert den Resultaten der Beobachtungen des Verf's. zweifelsohne Anwendbarkeit in der analytischen Chemie. Da die mit zahlreichen photographischen Abbildungen der mikroskopischen Krystallbilder ausgestattete, sehr ausführliche Abhandlung jedoch einen Auszug nicht wohl gestattet, so müssen wir es uns versagen, tiefer in ihren Inhalt einzugehen und müssen bezüglich desselben auf die Originalabhandlung verweisen.

Sich selbst regulirende Wasserbäder, wie solche — in grösserer Anzahl gleichzeitig von einem Regulator gespeist — in Bunsen's Laboratorium im Gebrauch sind, beschreibt W. H. Wahl.*) — Die Vorrichtung ist in Fig. 4 abgebildet. Das Wasserbad A besteht aus einem Kupfercylinder, der oben, zur Aufnahme von zu erhitzenden Gefässen mit verschiedenen Durchmessern, trichterförmig erweitert ist und unter einem Rauchfang steht. Mitten durch denselben und oben seitlich daraus heraustretend geht eine Kupferröhre, welche die Lampe aufnimmt. An der einen Seite ist der Cylinder mit einem Wasserstandszeiger verbunden und auf der anderen mit dem Regulator. Letzterer besteht aus einem Glasgefäss B, welches den Schwimmer a enthält. b ist ein oben offenes, etwas Quecksilber enthaltendes Glasrohr, welches mittels eines Kautschukringes oben in den Hals des Schwimmers dicht eingefügt ist, so dass keine Vermischung des Inhaltes von b mit dem von a eintreten kann. In b ragt eine, an einem festen Puncte d unbeweglich befestigte, mit dem Hauptwasserreservoir in Verbindung stehende Glasröhre so hinein, dass ihr Ende etwas unter das Quecksilber untertaucht.

Fig. 4.

In dem Maasse als das Wasser in A verdampft, sinkt auch das Wasser in B, sowie der Schwimmer a, und wenn diess bis zu einem ge-

*) Chem. News. Bd. 22, p. 42.

wissen Puncte stattgefunden hat, tritt die Röhre c soweit aus dem Quecksilber heraus, dass der von dem Wasser in dem Reservoir ausgeübte Druck grösser wird als der des Quecksilbers, worauf Wasser aus c in b und von dort in B und somit auch in A nachfliesst. Damit steigt auch der Schwimmer wieder, die Röhre c taucht wieder tiefer in das Quecksilber und der dadurch vermehrte Druck schliesst den weiteren Zufluss von Wasser ab.

Die Höhe, bis zu welcher das Wasser in dem Bade constant erhalten wird, kann man sowohl durch die in b befindliche Menge Quecksilber als auch dadurch reguliren, dass man die Röhre c etwas höher oder tiefer befestigt.

Es ist einleuchtend, dass man mit einem Regulator mehrere Wasserbäder auf die angegebene Weise in Verbindung setzen kann.

Gasofen. Ch. Griffin*) hat einen Gasofen beschrieben, welcher ausser zu Schmelzungen bei sehr hohen Temperaturen (Weissglühhitze) auch zu Erhitzungen in der Muffel bei Silberproben, bei Röstungen, bei Einäscherungen organischer Substanzen, bei Verbrennungen von Filtern etc. dienen kann. Der Ofen ist Taf. II, Fig. 1. abgebildet. Die Höhe desselben beträgt, incl. des Untersatzes, ungefähr 2 Fuss (engl.) und sein äusserer Durchmesser 8 Zoll.

a ist ein am Boden offener Messingcylinder, in dessen oberen Boden 16 Bunsen'sche Brenner befestigt sind. Der Zutritt des Gases durch die Röhre b wird mittels des Hahnes c regulirt. Die Brenner sind von einer Hülse umgeben, welche jedoch am Boden ausgeschnitten ist, so dass Luft zwischen den Brennern emporsteigen kann. Der Untersatz e trägt neben dem Ofen den eisernen Stab k, an welchem das Zugrohr befestigt ist. f ist die Bodenplatte von feuerfestem Thon — in Fig. 2 besonders dargestellt — in deren Durchbohrung das System von Brennern dicht hineinpasst. Der Mantel des Heizraums g — vgl. Fig. 3 — ist ebenfalls von feuerfestem Thon; derselbe hat 6 Zoll Höhe, 8 Zoll äusseren und 5 Zoll inneren Durchmesser. Der darin zu erhitzende Tiegel ruht auf einem seitlich durchbohrten Graphitcylinder — siehe Fig. 3 und 4. — Die höchste Wirkung wird erreicht, wenn der Boden des Tiegels sich in einer Entfernung von 1 bis $1^1/_4$ Zoll von der Oeffnung der Gasbrenner befindet, weshalb zwei Graphitcylinder für den Ofen zur Disposition stehen müssen, welche etwa um $^1/_2$ Zoll verschiedene Höhe besitzen. Die Tiegel dürfen nicht cylindrisch, sondern müssen conisch gestaltet sein, damit

---

*) Journ. of the chem. soc. [II.] Bd. 8, p. 280.

sie der Flamme den Ausgang durch die Löcher im Mantel des Graphitcylinders nicht verschliessen.

Der Raum zwischen dem Graphitcylinder und dem ihn umschliessenden Thonmantel (s, Fig. 3) darf nicht breiter als $^1/_2$ Zoll sein; wird er grösser, so wird der Heizeffect verringert.

Der Deckel h des Ofens besitzt eine Oeffnung, wie sie Fig. 5 zeigt, welche die aufsteigende Flamme zwingt, ehe sie in das Zugrohr eintritt, zweimal eine rechtwinklige Biegung zu machen. Die Verzögerung, welche die aufsteigenden Gase dadurch erleiden, ist für die Erzielung der höchsten Temperaturen wesentlich, weil sonst die zu rasch in das Zugrohr entweichenden Gase in letzterem, anstatt in dem Ofen, verbrennen würden. Wenn der Deckel eine einfache runde Oeffnung erhält, tritt in der That eine sehr beträchtliche Verminderung des Heizeffectes ein.

i i ist das eiserne Zugrohr von 4 Fuss Länge und 2 Zoll Durchmesser, das mittels der Handhabe m gehoben und mittels der Schraube o festgestellt werden kann. Eine Hebung des Rohrs von etwa 6 Zoll ist ausreichend, um den Deckel h und den Cylinder g entfernen zu können, was zu beachten ist, wenn man das Zugrohr, etwa bei der Entwickelung schädlicher Gase, unter einen Rauchfang oder in den senkrechten Schenkel eines in den Kamin eingepassten Knierohres einführt, in welch letzterem Falle auch dafür zu sorgen ist, dass der Zug in dem Kamin nicht zu stark wird.

Die Aufstellung der Tiegel, wie sie in Fig. 3 dargestellt ist, eignet sich für 4 und $4^1/_2$zöllige Tiegel, 3zöllige fallen durch den Graphitcylinder hindurch und stören den Zug, und wenn man engere Graphitcylinder anwendet, wird der Raum s, Fig. 3, zu weit, wodurch der Heizeffect sehr vermindert wird. Für solche Fälle benutzt man am besten als Träger des Tiegels einen, in Fig 6. dargestellten, Rost aus feuerfestem Thon von 6 Zoll Durchmesser, welcher auf die Platte f gelegt wird und den Tiegel unmittelbar trägt. Der Thonmantel g wird dabei durch einen anderen von 5 Zoll Höhe, 6 Zoll äusserem und 4 Zoll innerem Durchmesser, Fig. 7, ersetzt, während der Deckel des Ofens derselbe bleibt. Mit dieser Vorrichtung kann man auch Platintiegel und Porcellantiegel erhitzen, welche dann in den Thontiegel eingestellt werden.

Um in das Innere des Ofens zu der Flamme noch Luft zutreten zu lassen, werden zwischen die Bodenplatte f, Fig. 1, und den Thoncylinder g, beziehungsweise den Rost, Fig. 7, drei Kupferkreuzer (bronze pennies) gelegt.

Bei Operationen, welche nur eine verhältnissmässig geringe Hitze erfordern, z. B. beim Schmelzen von Zink, beseitigt man das Zugrohr und den Deckel des Ofens. Letzterer, sowie auch der Thoncylinder g, kann während der Ofen noch heiss ist mit daran angebrachten eisernen Handgriffen entfernt werden, welche, selbst wenn der Ofen die höchste Temperatur hat, nie so heiss werden, dass man sie nicht nach der Umwickelung mit einigen Lagen dicken Zeuges oder Löschpapiers anfassen könnte.

Um zu einem im Ofen befindlichen Tiegel gelangen zu können, braucht man nur das Zugrohr auf die Seite zu schieben und den Ofendeckel zu lüften. Will man den Tiegel aus dem Ofen herausnehmen, so beseitigt man den Deckel und den Thoncylinder g, indem man sie auf eine Platte von feuerfestem Thon legt und, falls eine zweite Schmelzung stattfinden soll, mit einer gleichen Platte bedeckt, um ihrem Erkalten etwas vorzubeugen.

Bezüglich der Leistungsfähigkeit des Ofens führt der Verf. an, dass man darin Eisenstücke von 2 bis 4 Pfd. in 70 Min. bis $2^1/_2$ Stunden, vom ersten Anheizen an gerechnet, schmelzen kann; ist der Ofen bereits heiss, so gelingt dasselbe mit Eisenstücken von 2 bis 5 Pfd. Gewicht in 40 Min. bis $2^1/_2$ St.; Silber, Gold und Kupfer lassen sich in noch beträchtlicheren Mengen und in kürzerer Zeit schmelzen.

Der Gasverbrauch beträgt 33 Cbkfss. in der Stunde.

Um einen Muffelofen herzustellen, wird in der beschriebenen Vorrichtung der Thoncylinder g Fig. 1 durch einen ovalen Ofenkörper mit einer Muffel M, Fig. 8, ersetzt, während alle anderen Theile dieselben bleiben. Die Muffel hat 7 Zoll Länge, $3^1/_2$ Zoll Weite und $2^1/_2$ Zoll Höhe; sie kann bis zu heller Rothgluth, in welcher Silber, Gold und Kupfer schmelzen, erhitzt werden.

Der Verf. macht noch darauf aufmerksam, dass der höchste Effect des Ofens erreicht wird, wenn die eingeführte Luftmenge gerade zur vollständigen Verbrennung des Gases ausreicht. Wollte man das Gas auf einmal mit dieser Luftmenge mischen, so würden Explosionen unausbleiblich sein, weshalb die Mischung allmählich, an drei verschiedenen Stellen, am Boden des Cylinders a, Fig. 1, an der Oeffnung d und zwischen g und f stattfindet. Die Möglichkeit von Explosionen ist dadurch fast gänzlich beseitigt, tritt eine solche, bei zufälliger Quetschung eines das Gas zuführenden Kautschukschlauches und dadurch verminderter Gaszufuhr dennoch ein, so wird das Gas abgestellt, das Zugrohr zur Seite geschoben, die Oeffnung im Ofendeckel mit einem Tiegel bedeckt und

nachdem auf diese Weise der Luftzug auf kurze Zeit aufgehoben worden, das Gas wieder einströmen gelassen und das Zugrohr wieder aufgesetzt.

Den Grad der Temperatur, welche im Ofen herrscht, beurtheilt man am besten nach der Farbe der Flamme, wie solche durch die Spalte zwischen f und g und zwischen g und h, Fig. 1, sichtbar ist; das Auge lernt sehr bald den der Eisenschmelzhitze entsprechenden Farbenton feststellen.

Die richtige Mischung von Gas und Luft beurtheilt man nach der Farbe und Grösse der in das Zugrohr eintretenden Flamme, für deren Beobachtung drei kleine Löcher in das Rohr gebohrt sind. Die Flamme ist durch das oberste dieser Löcher nur sichtbar, wenn das Gas zu reichlich einströmt, durch die beiden unteren kann man sie dagegen stets wahrnehmen. Da keine besondere Vorrichtungen für die Regulirung des Luftzuges angebracht sind, so erfordert die Regulirung des Gasstromes Aufmerksamkeit.

Einen nach dem Perrot'schen System *) construirten Gasofen für Muffeln hat C. F. A. Jahn **) beschrieben. Derselbe consumirt während des Anheizens bei einem Gasdruck von 15 bis 20 Mm. für kleine Muffeln, wie man sie im Probirofen gebraucht, ungef. 20 Cbkfss., und wenn die Muffel einmal die erforderliche Temperatur erreicht hat, nur 14 Cbkfss. Gas pro Stunde.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Erkennung und Bestimmung der salpetrigen Säure. Nach P. Griess ***) bildet die Diamidobenzoesäure ein sehr gutes Reagens auf salpetrige Säure und eignet sich dieselbe auch zur quantitativen Bestimmung der letzteren. Werden die nicht allzusehr verdünnten Lösungen von Diamidobenzoesäure oder ihrer Verbindungen mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht, wie schon C. Voit †) beobachtet hat, ein braun-

*) Diese Zeitschr. Bd. 6, p. 434.
**) Polyt. Centralbl. 1870, p. 1050.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 154, p. 333.
†) Ebendaselbst Bd. 99, p. 100.

rother amorpher Niederschlag. Verf. hat denselben nicht näher untersucht und gibt nur an, dass er sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten auflöst, aber durch Säuren wieder ausgefällt wird, also den Charakter einer Säure zeigt. Lässt man salpetrige Säure auf sehr verdünnte Lösungen der Diamidobenzoesäure einwirken, so entsteht dieser Niederschlag nicht; in diesem Falle färbt sich die Flüssigkeit je nach der Menge der darin gelösten Diamidobenzoesäure nur mehr oder weniger gelb. Diese Reaction ist äusserst empfindlich und selbst Spuren von Diamidobenzoesäure können mittels derselben noch aufgefunden werden. Natürlich kann man sich dieser Reaction auch umgekehrt zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von salpetriger Säure bedienen. Um zu ermitteln, welches die grösste Verdünnung ist, in welcher die salpetrige Säure auf diese Weise noch entdeckt werden kann, bediente sich der Verf. einer Auflösung von salpetrigsaurem Silberoxyd von solcher Stärke, dass 1 CC. derselben $^1/_{10}$ Mgrm. salpetriger Säure entsprach. 100 CC. destillirtes Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann mit etwas Diamidobenzoesäure-Lösung vermischt wurden durch $^2/_{10}$ CC. der Auflösung von salpetrigsaurem Silberoxyd nach Verlauf von $^1/_4$ Stunde, — welche Zeit bis zur vollständigen Entwickelung der Farbenerscheinung ungefähr erforderlich ist — noch deutlich gelb gefärbt. Es ergibt sich hieraus, dass 1 Theil salpetrige Säure in der 5 millionenfachen Menge Wasser, d. i. $^1/_5$ Mgrm. im Liter, auf diese Art noch entdeckt werden kann.

Die Reaction eignet sich besonders zur Aufsuchung wie zur quantitativen Bestimmung von salpetriger Säure in Quell- etc. Wasser. Für letzteren Zweck beobachtet man die Farbenerscheinung, welche eine Lösung von Diamidobenzoesäure in einem derartigen, salpetrige Säure enthaltenden Wasser hervorbringt, und stellt nachher in einer gleichen Menge reinen Wassers mittels Zusatzes von Diamidobenzoesäure und salpetriger Säure denselben Farbenton her, worauf die dazu verbrauchte Menge der letzteren ein Maass für die in dem natürlichen Wasser enthaltene salpetrige Säure ist.

Zur praktischen Ausführung des Verfahrens sind folgende Materalien erforderlich:

1) Eine in der Kälte gesättigte wässerige Lösung von Schwefelsäure-Diamidobenzoesäure. 1 Theil der letzteren bedarf zur Auflösung 95 Theile Wasser von 11 ^{0}. Sollte diese Lösung etwas gefärbt sein, so muss man sie vor der Anwendung mit ein wenig Thierkohle behandeln.

2) Eine Normallösung von salpetrigsaurem Silberoxyd von der oben erwähnten Concentration. Man erhält dieselbe durch Auflösen von 0,328 Grm. salpetrigsaurem Silberoxyd in 1 Liter Wasser.

3) Farblose, von salpetriger Säure freie Schwefelsäure. *)

4) Vollkommen farbloses destillirtes Wasser.

5) Eine in $^1/_{10}$ CC. getheilte Bürette.

6) Zwei hohe Glascylinder von ungefähr 1 Zoll Durchmesser. Jeder derselben muss ungefähr 150 CC. fassen und bei 100 CC. markirt sein.

Ehe an die Bestimmung der salpetrigen Säure gedacht werden kann, ist es vor allen Dingen nöthig, dass das zu untersuchende Wasser möglichst farblos sei. Sollte diess nicht der Fall sein, so muss dasselbe vorher durch Zufügen von einigen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde und darauf folgendes Fällen mit kohlensaurem Natron entfärbt werden. Verf. hat sich durch besondere Versuche überzeugt, dass durch die hierbei niederfallende Thonerde keine bemerkbare Mengen von salpetriger Säure mit niedergerissen werden. Mit dem so entfärbten und filtrirten **) Wasser wird nun einer der Cylinder bis zur Marke 100 CC. angefüllt und darauf ungefähr $^1/_2$ CC. der Diamidobenzoesäure-Lösung und einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Nach Verlauf von 15 Minuten beobachtet man den entstandenen Farbenton, füllt dann auch den zweiten Cylinder bis zur Marke 100 mit Wasser, fügt wie vorher Diamidobenzoesäure-Lösung und Schwefelsäure hinzu und dann soviel Normal-Lösung der salpetrigen Säure, als man glaubt, dass nöthig sei, um einen dem im ersten Cylinder gleichen Farbenton hervorzubringen. Nach Verlauf von etwa $^1/_4$ Stunde vergleicht man die Farbenintensitäten in beiden

---

*) Verf. bemerkt hierzu, dass die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels, selbst wenn sie mit einem grösseren als dem 1000fachen Volum Wasser verdünnt wird, in der Regel mit Diamidobenzoesäure noch eine deutlich gelbe Farbe annimmt und meistens zwischen 150 und 800 Mgrm. salpetrige Säure im Liter enthält, während mehreremale destillirte Schwefelsäure stets ganz frei von salpetriger Säure ist.

**) Filtrirpapier, welches im Laboratorium aufbewahrt wird, enthält fast stets salpetrige Säure, mitunter in solcher Menge, dass schon ein Filter von wenigen Zollen Durchmesser im Stande ist, ebensoviel Hunderte von Cubikcentimetern Wasser, das man vorher mit etwas schwefelsaurer Diamidobenzoesäurelösung versetzt hat, beim Durchfiltriren deutlich gelb zu färben. Um ein derartiges Filter von der salpetrigen Säure zu befreien, thut man am besten, solange schwefelsäurehaltiges Wasser durch dasselbe laufen zu lassen, bis schliesslich das Filtrat auf Diamidobenzoesäure durchaus keine Reaction mehr zeigt.

Cylindern. Gesetzt, dieselben wären gleich und es wäre zur Erzeugung des Farbentons im zweiten Cylinder 1 CC. Normallösung = $^1/_{10}$ Mgrm. salpetrige Säure verbraucht worden, so müsste das zu untersuchende Wasser ebenfalls $^1/_{10}$ Mgrm. salpetrige Säure in 100 CC. oder 1 Mgrm. im Liter enthalten. Am besten ist es, die Beobachtung in der Nähe eines Fensters anzustellen. Man stellt die Cylinder auf einen Bogen weissen Papiers und betrachtet die Flüssigkeiten in schiefer Richtung von oben. Sollte sich bei der Vergleichung eine Verschiedenheit ergeben, so wird der Versuch unter Anwendung von mehr oder von weniger Normal-Lösung wiederholt, bis der richtige Punct getroffen ist.

Spuren von salpetriger Säure finden sich nach dem Verf. in sehr vielen Brunnenwassern vor; allein nur Wasser von zweifelhafter Güte, sowie namentlich solche in schlecht drainirten Städten sind reich daran, d. h. enthalten Quantitäten, welche sich durch Diamidobenzoesäure ohne vorherige Concentration sofort deutlich nachweisen lassen. Es sind dem Verf. nicht selten derartige Wasser vorgekommen, welche durch dieses Reagens unmittelbar tief orangeroth gefärbt wurden.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften der Diamidobenzoesäure macht der Verf. Mittheilungen, welche die Angaben Voit's in mehreren Puncten zu ergänzen und zu berichtigen bestimmt sind. Benzoesäure verwandelt sich schon, wenn sie nur einige Minuten lang mit einem Gemische von zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure und einem Theil Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) im Kochen erhalten wird, in Dinitrobenzoesäure. Man muss übrigens dabei Sorge tragen, dass stets ein Ueberschuss von Salpetersäure vorhanden ist, da andernfalls eine Verkohlung und vollständiger Verlust der Substanz unfehlbar eintritt. Die beim Erkalten auskrystallisirende Säure wird alsdann in viel überschüssigem Ammon gelöst, mit Schwefelwasserstoff übersättigt und eingedampft, bis der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden ist. Wird darauf vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit Essigsäure schwach übersättigt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelblichen Krystallbrei. Dieser wird auf ein Filter gebracht, nach dem Ablaufen der Mutterlauge einigemale mit kaltem Wasser gewaschen und dann zwischen Fliesspapier getrocknet. Ein einmaliges Umkrystallisiren der so erhaltenen Diamidobenzoesäure aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle ist in der Regel hinreichend, um sie vollkommen rein zu erhalten. — Man kann die Diamidobenzoesäure auch mit Zinn und Salzsäure aus Dinitrobenzoesäure darstellen, wobei man ganz in gewöhnlicher Weise verfährt.

Nach beendigter Reduction wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die vom Schwefelzinn getrennte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft. Hierbei setzt man zweckmässig von Zeit zu Zeit einige Krystalle von saurem schwefligsaurem Natron zu, oder leitet, wie R. Schmitt bei der Darstellung der Amidosalicylsäure gethan, während des Eindampfens Schwefelwasserstoff ein, um zu verhindern, dass eine Oxydation eintrete und die Flüssigkeit sich in Folge dessen braun färbe. Sobald die Concentration bis zur beginnenden Krystallbildung fortgeschritten ist, wird mit Ammon neutralisirt, die Diamidobenzoesäure durch Essigsäure abgeschieden und, wie angegeben, gereinigt. Dieselbe krystallisirt in langen, zarten, fast weissen Nadeln, die sich ziemlich leicht in kochendem und sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Die kochend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. 1000 Th. Wasser von 8° lösen 11 Theile der Säure. Die Lösung ist gelblich gefärbt und zersetzt sich allmählich unter Bildung grünlicher Flocken. Die nur zwischen Fliesspapier getrocknete Säure enthält 1 Molecül Krystallwasser, welches gegen 110° entweicht.

Die schwefelsaure Diamidobenzoesäure wird nach Voit aus der salzsauren Verbindung dargestellt. Letztere erhält man, nachdem die Dinitrobenzoesäure mit Ammon und Schwefelwasserstoff behandelt, der Schwefel abfiltrirt, die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und noch heiss filtrirt worden ist, beim Erkalten in grünen Krystallen, die sich schwierig durch Umkrystallisiren, leichter durch Ausfällen aus ihrer Lösung in wenig Wasser durch Salzsäure reinigen lassen. Die salzsaure Verbindung wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung concentrirt, die schwefelsaure Diamidobenzoesäure krystallisirt dann in noch bräunlich gefärbten Tafeln und Blättern aus, welche beim Umkrystallisiren aus Weingeist fast farblos erhalten werden. Griess erhielt die Verbindung beim Umkrystallisiren aus Wasser in weissen Nadeln oder Prismen, die frei von Krystallwasser waren.

Ueber die Umstände, welche das Niederfallen von Magnesia mit der Thonerde beim Fällen mit Ammon begünstigen, hat L. F. J. Wrinkle*) Beobachtungen mitgetheilt. Der Verf. bestätigt zunächst, dass man nach dem in den Lehrbüchern der analyt. Chemie**) vorgeschriebenen Verfahren, — Kochen der neben Thonerde und Magnesia

*) Chem. News Bd. 22, p. 4.

**) Fresenius, Anleit. z. quant. chem. Anal. 5. Aufl., p. 454.

auch viel Salmiak enthaltenden, mit überschüssigem Ammon versetzten Flüssigkeit bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks — eine Thonerde erhalte, welche höchstens kaum wägbare Spuren von Magnesia enthält, und bemerkt dann weiter, dass die Art und Weise, wie das Ammon zugesetzt wird, von wesentlichem Einfluss auf die Menge der überhaupt mit niederfallenden Magnesia sei, so wie dass bei Gegenwart von Schwefelsäure mehr Magnesia mit niederfalle als bei Abwesenheit dieser Säure.

Wenn man eine Thonerde und Magnesia nebst Salmiak enthaltende schwefelsäurefreie heisse Lösung unter stetem Umrühren ganz allmählich (tropfenweise) mit Ammon vermischt, bis ein schwacher Ueberschuss des letzteren vorhanden ist, so ist die niederfallende Thonerde vollkommen magnesiafrei oder sie enthält doch höchstens eine ganz schwache Spur Magnesia. Wird dagegen das Ammon rasch und im Ueberschuss zu der zu analysirenden Lösung hinzugefügt, so fällt eine beträchtliche Menge Magnesia mit nieder, selbst wenn die Flüssigkeit keine Schwefelsäure enthält.

Aus Lösungen, welche Thonerde und Magnesia in Form von schwefelsauren Salzen enthielten, konnten bei raschem Zusatz des Ammons, nach des Verf's. Versuchen mit jedem Aequivalent Thonerde zwei Aequivalente Magnesia niedergeschlagen werden, und er glaubt, dass sich dieser Betrag durch eine verhältnissmässige Vermehrung des Magnesiagehaltes in der ursprünglichen Lösung noch würde erhöhen lassen. Wurde das Ammon sehr allmählich den Salzlösungen hinzugefügt, so erhielt der Verf. dagegen Niederschläge, welche nur 1 bis 2 Proc. Magnesia enthielten.

Als Belege für seine Angaben theilt der Verf. noch folgende Versuche mit.

Eine (1,3 Grm. Thonerde in 750 CC. Wasser enthaltende) Lösung von Ammoniakalaun wurde mit Ammon gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, abermals mit Ammon gefällt, ausgewaschen und wiederum in Salzsäure gelöst, wodurch eine Lösung entstand, welche zwar noch Spuren von Schwefelsäure enthielt, allein doch nur so unbedeutende Spuren, dass sie zu den folgenden Versuchen rein genug erschien. Zu 50 CC. dieser Lösung, welche 0,2575 Grm. Thonerde enthielten, fügte der Verf. 0,1 Grm. reiner und trockner Magnesia (1 Aeq. auf 1 Aeq. Thonerde) und ungefähr 5 Grm. Salmiak, verdünnte dieselbe auf etwa 700 CC., erhitzte zum Kochen und fällte rasch mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Ammon. Das Filtrat von dem gut ausgewaschenen Niederschlage dampfte er auf eine kleine Menge ein und be-

stimmte die darin enthaltene Magnesia mit phosphorsaurem Natron, wobei er 0,0854 Grm. Magnesia fand, so dass 0,0146 Grm. der letzteren in dem Thonerdeniederschlage enthalten sein mussten. Bei zwei anderen in gleicher Weise ausgeführten Versuchen fand der Verf. in den Filtraten 0,0798 und 0,0964 Grm. Magnesia. In allen drei Fällen wies er die Magnesia in dem Thonerdeniederschlage direct nach.

Als der Verf. 1,23 Grm. Bittersalz und 2,2675 Grm. Ammoniakalaun (entsprechend 2 MgO auf Al_2O_3) zusammen mit 10 Grm. Chlorammonium in 750 CC. Wasser auflöste, die Lösung zum Kochen erhitzte und derselben unter beständigem Umrühren Ammon tropfenweise bis zu einem geringen Ueberschuss zufügte, erhielt er bei zwei Versuchen 0,2581 und 0,2641 Grm. wiegende Niederschläge und in den abfiltrirten Flüssigkeiten mit phosphorsaurem Natron und Ammon sofort starke Fällungen. Bei zwei anderen in gleicher Weise ausgeführten Versuchen, bei denen aber Ammon in beträchtlichem Ueberschuss rasch und auf einmal zugesetzt wurde, wogen die erhaltenen Niederschläge 0,4965 und 0,491 Grm., mehr als der Summe der vorhandenen Basen (0,4575 Grm.) entsprach, während die abfiltrirten Flüssigkeiten mit phosphorsaurem Natron und Ammon erst nach dem Stehen über Nacht an den Wänden des Becherglases geringe Mengen einer kystallinischen Fällung absetzten. In anderen ähnlichen Fällen, bei denen auf den Zusatz des Ammons keine besondere Aufmerksamkeit verwendet wurde, ergab sich das Gewicht des Niederschlags noch höher, bis zu 0,5499 Grm., was der Verf. als einen neuen Beleg dafür anführt, dass bei diesem Verfahren stets schwefelsäurehaltige Niederschläge erhalten werden.

Ausserdem hebt der Verf. noch die Unmöglichkeit hervor, aus einem durch Ammon gefällten, Thonerde und Magnesia enthaltenden Niederschlage erstere durch Behandeln mit alkalischen Laugen auszuziehen. Als er ein Gemenge von Bittersalz, Alaun und Chlorammonium fällte, den Niederschlag mehrere Stunden lang mit Natronlauge kochte, enthielt derselbe stets nach dem Auswaschen eine grosse Menge Thonerde.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd in Silicaten schliessen Ch. A. Wilbur und W. Whittlesey*) die Mineralien mit Flusssäure bei Gegenwart einer anderen stärkeren Säure in einer von Sauerstoff freien Atmosphäre nach einem Verfahren auf, welches mit dem schon früher von J. P. Cooke**) empfohlenen im Principe Aehnlichkeit

*) Chem. News Bd. 22, p. 2.

**) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 98.

hat. Sie wenden aber nicht die Flusssäure direct an, sondern lassen sich dieselbe, nach dem Vorgange von Avery,*) erst bei der Aufschliessung aus Flussspath oder Kryolith und Salzsäure bilden, indem sie folgendermaassen verfahren.

In einem Platintiegel wird eine abgewogene Menge des fein gepulverten Silicates mit ebensoviel oder etwas mehr eisenfreiem Flussspath- oder Kyrolithpulver mit einem Glasstab innig gemengt, der Glasstab an einer anderen Portion Flussspathpulver abgerieben, letztere ebenfalls in den Tiegel gebracht und starke Salzsäure zugefügt, bis das Pulver durchfeuchtet und der Tiegel bis zu etwa zwei Drittel mit Flüssigkeit angefüllt ist. Letzterer wird dann auf dem Wasserbade erhitzt bis zur vollständigen Lösung des Eisens, worauf das Oxydul in der gewöhnlichen Weise mit übermangansaurem Kali maassanalytisch bestimmt wird. Um die Luft während der Aufschliessung abzuhalten wird der Tiegel fortwährend mit Kohlensäure oder mit Leuchtgas angefüllt gehalten.

Bei Anwendung von Kohlensäure deckt man auf den Tiegel ein Stück Bleiblech mit zwei Durchbohrungen, von denen die eine das Zuleitungsrohr eines Kohlensäuregenerators aufnimmt, während die andere den Säuredämpfen zum Abzug dient. Der Tiegel wird dann einfach auf ein Wasserbad gestellt. Wendet man dagegen Leuchtgas an, so muss der Tiegel auf einem Dreifuss von Glas oder von Blei in ein weites Becherglas eingesetzt werden, dessen Boden ungefähr einen Zoll hoch mit Wasser angefüllt und in welches ein zweites engeres Becherglas in der Weise umgestülpt ist, dass es durch das Wasser abgeschlossen wird und der Tiegel sich gewissermaassen in einer durchsichtigen Kammer befindet. Das Leuchtgas tritt durch eine gebogene Röhre ein, die zwischen den Wandungen der beiden Bechergläser herabgeführt ist und oben in der Kammer endigt, entweicht aus letzterer durch eine ähnlich gebogene Röhre, welche an einem tiefer liegenden Puncte beginnt, und wird bei seinem Ausströmen entzündet. Um die Einführung der Glasröhren zu erleichtern, stellt man das umgekehrte Becherglas auf drei oder vier Stein- oder Metallstücke oder versieht es an seinem Rande mit entsprechend angebrachten Ausschnitten. Enthält das Leuchtgas Schwefelwasserstoff, so muss es davon befreit werden, indem man es durch eine mit Kalistücken angefüllte Röhre leitet. — Das äussere Becherglas wird in ein Gefäss mit Wasser gestellt, welches man zum Sieden oder doch bis in die Nähe des Siedepuncts erhitzt.

---

*) Chem. News Bd. 19, p. 270.

Die Verff. führen eine Reihe von Versuchen an, aus denen hervorgeht, dass eine unter Zusatz von Flussspath dargestellte salzsaure Lösung von Eisendraht dieselbe Menge übermangansaures Kali gebraucht, wie wenn die Lösung ohne Flussspath erfolgt, und erwähnen auch, um die Frage über einen etwaigen Einfluss von vorhandenem Eisenoxyd zu beantworten, dass jene Lösung auch nach Zusatz von Eisenalaun gegen Chamäleon dasselbe Verhalten zeige, vorausgesetzt, dass dieser Zusatz erst nach erfolgter Auflösung des Eisendrahts stattfinde, weil, wenn Eisenalaun, Eisendraht, Kryolith und Salzsäure zusammen erhitzt werden, stets Reduction einer gewissen Menge des Oxyds im Alaun eintrete.

Es wurde auch stark geglühtes Eisenoxyd mit Flussspath und Salzsäure drei bis vier Stunden lang erhitzt, um zu constatiren, ob solches Oxyd sich dabei auflöse oder nicht. Bei der nachherigen Reduction durch Zink und Bestimmung des Oxyduls mit übermangansaurem Kali ergab sich, dass wenn das Oxyd in Pulverform angewandt wurde, fast die theoretische Menge, wenn es aber in kleinen Stücken verwendet wurde, nicht viel mehr als die Hälfte in Lösung gegangen war, so dass die Verff. schliessen, bei hinlänglich lange fortgesetzter Behandlung nach ihrem Verfahren würde sich auch das sehr stark geglühte Oxyd, wenn es fein pulverisirt worden sei, aufschliessen lassen.

Zur Bestimmung des Eisenoxyds in Silicaten verwenden die Verff. die nach ihrem Verfahren hergestellte Lösung einer besonderen Portion des Minerals und behandeln sie nach der Reduction durch Zink mit übermangansaurem Kali. Ist nur wenig Eisenoxyd vorhanden, so setzen sie auch wohl der Mischung von Flussspath, Mineral und Säure gleich ein Stück Zink zu. Die Differenz zwischen dem gesammten Betrage des Eisens und dem in der ursprünglichen, nicht mit Zink reducirten Lösung gefundenen, entspricht dem vorhandenen Oxyd.

Als Belege für die Anwendbarkeit ihrer Methode führen die Verff. Bestimmungen des Eisenoxyduls in einem Mineral an, das sie nach der älteren Bezeichnungsweise Trapp nennen. Whittlesey fand bei vier Bestimmungen zwischen 11,03 und 11,77, und Wilbur bei sechs Bestimmungen dreimal zwischen 11,53 und 11,95, dann 10,87, 10,39 und 9,37 Proc. Eisenoxydul. In demselben Mineral fanden die Verff. nach ihrer Methode den ganzen Eisengehalt 14,88 und 15,11, nach dem Schmelzen des Minerals mit Soda, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure, Reduciren mit Zink etc. etc. 14,75 und 15,06 Proc. Eisenoxydul entsprechend. Ein (nicht reiner) Eisenalaun ergab nach dem

Auflösen in verdünnter Salzsäure, Reduciren mit Zink etc. 12,95 und 12,67, nach der Methode der Verff. 13,19 und 12,85 Proc. Eisenoxyd.

Ueber das salpetrigsaure Kobaltoxyd-Kali. S. P. Sadtler *) hat neue Versuche über die Bildung und Zusammensetzung des bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Kobaltoxydulsalze in Gegenwart von Essigsäure entstehenden krystallinischen gelben Salzes veröffentlicht. Der Verf. kommt in Folge dieser Versuche zu dem Resultate, dass das Salz die Formel:

$$Co_2 O_3, 3N_2 O_3 + 3 (K_2 O, N_2 O_3) + Aq.$$

habe, er bemerkt jedoch, dass der Wassergehalt ein schwankender sei, indem es, je nach der Concentration der Salzlösungen, durch welche es erzeugt werde, 2, 3 bis 4 Mol. Wasser enthalten und auch wasserfrei sein könne, und dass seine Farbe von Hellgelb bis zu dunkel Grünlichgelb variire. — Ueber die Einzelheiten der Versuche des Verf's. verweisen wir auf die Originalabhandlung.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber einige neue Reactionen des Phenols. R. Lex **) fand mehrfachen Angaben entgegen, dass reine Salpetersäure in verdünntem Zustande auch bei Siedhitze nicht sichtbar auf eine wässerige Lösung von Phenol einwirkt, während die geringste Beimischung von salpetriger oder Untersalpetersäure zur Bildung von Nitroderivaten Veranlassung gibt, die sich sofort durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit charakterisiren. — Versetzt man eine wässerige Lösung von Phenol mit der Lösung eines Nitrits, so entsteht beim Ansäuern der Mischung sogleich, auch bei starker Verdünnung, eine gelbe Färbung und es scheiden sich allmählich dunkelbraune Oeltröpfchen ab. Dasselbe zeigt sich bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure. Wird die auf diese Weise

*) Chem. News Bd. 22, p. 8.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 457.

in der Kälte erhaltene Mischung mit überschüssigem Natron versetzt, so entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche ein charakteristisches Verhalten zu gewissen Reductionsmitteln zeigt. Beim Erwärmen mit Zucker, Aluminium, Zink etc. wird sie zunächst heller und nimmt dann an der Oberfläche, rascher beim Ausgiessen in eine flache Schale, eine intensiv blaue Farbe an. Diese entsteht sofort durch die ganze Flüssigkeit, wenn man dieselbe mit unterchlorigsaurem Salz versetzt. Wird mit Zucker reducirt und statt Natron Kalk angewandt, so erscheint die Farbe reiner, — wahrscheinlich, weil die braunen mit Natron entstehenden Zersetzungsproducte des Zuckers vermieden werden. Der so gebildete blaue Farbstoff ist gegen Säuren überaus empfindlich, er wird selbst durch Kohlensäure geröthet. Aether und Alkohol nehmen sowohl die rothe als die blaue, Chloroform nimmt nur die rothe Farbe auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleiben theerartige Tropfen zurück, welche keine Neigung zeigen zu krystallisiren. Eine blaue Farbe von übereinstimmendem Verhalten wird ferner, wenn auch nicht immer so intensiv, erhalten, wenn Phenol-Ammoniak gewissen oxydirenden, resp. Wasserstoff entziehenden Einwirkungen ausgesetzt wird, insbesondere:

1) Beim Erwärmen mit unterchlorigsaurem Natron oder Kalk. (Eine empfehlenswerthe Reaction auf Phenol in wässeriger Lösung. Man versetzt dieselbe mit Ammon, fügt unterchlorigsaures Natron zu und erwärmt, worauf schon bei starker Verdünnung die Blaufärbung eintritt. N.)

2) Beim Behandeln mit Brom, beim Kochen mit Jod oder mit Chlorwasser.

3) Beim Kochen mit Baryumsuperoxyd.

4) Beim Stehen an der Luft.

Die reinen Nitroderivate des Phenols, nämlich α und β Nitrophenol, Binitrophenol, Trinitrophenol, sowie auch Nitrokresol, Binitrokresol, Binitronaphtol ergeben beim Behandeln mit Zucker und Kalk die fragliche Reaction nicht. Dagegen zeigt das Thymol ein analoges Verhalten, da es unter den angegebenen Bedingungen ausser den ad 2 bezeichneten ebenfalls farbige Producte liefert.

Ein neues Reagens auf Albumin. Ch. Meymott Tidy *) empfiehlt als sehr empfindliches Reagens auf Albumin die Carbolsäure. Zur Ausführung mischt man gleiche Volumina Eisessig und Carbolsäure und versucht, ob ein Tropfen dieser Mischung mit ein wenig Wasser eine

*) Aus Lancet 1870, auch Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1870, p. 511.

Trübung erzeugt. Ist dieses nicht der Fall, kann das Reagens ohne weiteres zur Prüfung auf Albumin verwendet werden; im anderen Falle fügt man dem Gemisch so lang Eisessig zu, bis die Trübung mit Wasser ausbleibt.

Noch bessere Resultate liefert folgendes Verfahren: Die zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit circa 15 Tropfen Alkohol und darauf mit der gleichen Menge Carbolsäure; auch die kleinsten Mengen Albumin scheiden sich dann in Flocken aus. In 15000facher Verdünnung erhält man noch deutliche Reaction, während Salpetersäure schon bei 8000facher Verdünnung im Stiche lässt. (Vergleiche Méhu diese Zeitschrift Bd. 8, pag. 522.)

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber Elementaranalyse. Carius *) führt die von ihm früher vorgeschlagene Methode **) zur Bestimmung der Elemente organischer Körper ausser C, H, N und O jetzt in folgender Weise aus. Als Oxydationsmittel dient Salpetersäurehydrat (1,5 spec. Gew.) bei 200⁰ — 320⁰ Temperatur, wo dasselbe schon für sich eine weitgehende Zersetzung in Sauerstoff, Wasser und Salpetrigsäureanhydrid erleidet. Man erhält die Säure leicht und völlig rein aus der käuflichen, reinen, rothen, rauchenden Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. durch gelindes Erwärmen im offenen Kolben. Erhitzt man dieselbe für sich in zugeschmolzenen Röhren auf 150⁰, 200⁰, 250⁰ und ungefähr 300⁰ und 350⁰, so ist nach dem jedesmaligen Erkalten immer eine rothgelbe Flüssigkeit entstanden und beim Oeffnen des Rohres entweicht O und Salpetrigsäure-Gas. ***)

Bei diesen Versuchen wurde das Rohr nur dann zerschmettert, wenn dessen Inhalt gegenüber der Menge der angewendeten Salpetersäure zu klein und die Temperatur dennoch auf 350⁰ gesteigert war. Dieses Verhalten macht es höchst wahrscheinlich, dass die Salpetersäure von 250⁰

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 697.

**) Diese Zeitschr. Bd. 1, p. 240 und Bd. 4, p. 451.

***) Alle Temperatur-Angaben sind nur auf 5—10⁰ genau. Die Versuchsröhren wurden in gezogenen eisernen Röhren, die horizontal im eisernen Luftbade lagen, erhitzt, während sich das Thermometer in einem besonderen Eisenrohr eingeschaltet befand.

an eingehender, und von 300 — 350⁰ oder darüber ganz vollständig in bekannter Weise

$$(NH\Theta_3)_2 = \Theta_2 + N_2\Theta_3 + \Theta H_2$$

zerlegt wird. Setzt man diess voraus, so werden sich aus 4 Vol. Salpetersäuregas 6 Vol. Gasgemenge erzeugen; wären dann z. B. 6,3 Grm. Salpetersäure in einem Rohr von 50 CC. Inhalt eingeschlossen, so würde, ganz abgesehen von der bedeutenden Steigerung des Druckes durch die Ausdehnung der Gase, bei der hohen Temperatur der enorme Druck von etwa 66,9 Atm. in dem Rohre herrschen, dem, durch die hohe Temperatur gesteigert, wohl kaum ein Verbrennungsrohr von 13 — 14 Mm. innerem Durchmesser und 1,5 bis 2 Mm. Glasstärke widerstehen würde. Wenn 2,1 oder 4,2 Grm. Salpetersäure in Röhren von 45—50 CC. Inhalt erhitzt wurden, explodirten bei einer Temperatur von 320—350⁰ und einem Druck von 22,3—44,6 Atm. die Röhren niemals.

Bei der Ausführung der Analysen gestalten sich, ungeachtet der Steigerung des Druckes durch die stattfindende Oxydation der organischen Substanz zu $C\Theta_2$ und $H_2\Theta$, die Verhältnisse noch günstiger, da die höchste erforderliche Temperatur 300⁰ zu sein scheint, wobei die Zersetzung der Salpetersäure selbst noch weit geringer ist, als bei 350⁰.

Oxydationsversuche. Bei diesen wurde das Verhältniss 4 Grm. Salpetersäure auf 50 CC. Röhreninhalt nie überschritten. Die mit verschiedenen Röhren angestellten Versuche haben gezeigt, dass die Oxydation in allen Fällen vollständig stattfand, wenn die 1,5 — 2fache der der Rechnung nach erforderlichen Menge Salpetersäure angewandt wurde; eine grössere Menge wirkte nur nachtheilig. Darnach ist die Menge der erforderlichen Salpetersäure im Allgemeinen nur gering. Da 1 Mol. $NH\Theta_3$ 1 Atom Θ abgibt, so bedarf z. B. 1 Mol. Methylmercaptan $SH_4C = 48$, 7 Mol. $NH\Theta_3 = 441$, und es würden also bei diesem Körper, der einer der am Meisten Θ erfordernden ist, auf 0,24 Grm. 3,3 bis höchstens 4,4 Grm. Salpetersäure anzuwenden sein. Ebenso würde 1 Mol. Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2 = 197$, 21 Mol. $NH\Theta_3$, oder 0,197 Grm. desselben 2,1 — 2,6 Grm. Salpetersäure erfordern.

Um die Vollständigkeit der Oxydation zu beurtheilen, prüfte Carius das Product durch Verdampfen bei 100⁰ auf einen nicht völlig oxydirten Rückstand. Es zeigte sich, dass Jodaethyl, Bernsteinsäure und ähnliche schon bei niederer Temperatur, immer aber bei 250⁰ nach einstündigem Erhitzen vollkommen zu $C\Theta_2$ und $H_2\Theta$ (und JAg) oxydirt wurden, dass Phtalsäure, Jodbenzol und ähnliche bei 250 — 260⁰ nach ein- bis zwei-

ständigem, bei 280—300° nach kurzem Erhitzen oxydirt werden. Auch die sehr schwer oxydirbaren Sulfosäuren wurden bei 250—260° nach mehrstündigem Erhitzen, bei 280° und besonders bei 300° aber schon nach sehr kurzem Erhitzen völlig oxydirt.

Ausführung der Analyse. Das Abwägen geschieht bei festen Substanzen, die durch die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht heftig verändert werden, wie bei der Bestimmung des Є und H. Bei Flüssigkeiten und allen Körpern, auf welche die $NH\Theta_3$ sofort heftig einwirkt, muss die Substanz in Glaskugeln oder dergleichen abgewogen und in das Versuchsrohr mit der Salpetersäure eingefüllt, dieses zugeschmolzen und erst dann das Kügelchen zertrümmert werden. Besser ist es, die Abwägung in diesem zweiten Fall immer in Glasröhrchen von beistehender Form, Fig. 5, natürliche Grösse, zu machen. Unter Anwendung derselben bleibt, auch wenn die Einwirkung der $NH\Theta_3$, wie z. B. bei zweifach Schwefelaethyl eine sehr heftige (hier unter Feuererscheinung) ist, der Versuch ganz gefahrlos; ferner lassen diese Röhrchen auch bei vorhandenen Fällungen das Oxydationsproduct rasch und sicher abtrennen und sammeln.

Fig. 5.

Die Salpetersäure wird in der aus der obigen Betrachtung folgenden Menge abgewogen, in das Versuchsrohr gebracht und dieses zugeschmolzen, wobei ein Auskochen natürlich überflüssig ist. — Das Versuchsrohr besteht aus einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre von etwa $0^m,013$ innerer Weite und $0^m,45$ bis $0^m,5$ Länge (es kann dann meist zu 4—6 Analysen dienen).

Die Höhe der Temperatur richtet sich nach der Natur der Substanz; bei leichter oxydirbaren genügt 150—200° vollkommen, bei Verbindungen der aromatischen Körperklasse im Allgemeinen 250—260°, bei allen Derivaten von Sulfosäuren endlich muss auf 260—300° erhitzt werden. Bei Temperaturen bis 260° explodiren nur ganz schlecht hergerichtete Röhren, soll dagegen auf 300° und darüber erhitzt werden, so muss das Rohr sorgfältig vorbereitet sein; glaubt man, dass ein schlechtes Rohr diesen höchsten Druck nicht ertragen werde, so kann man endlich erst die hauptsächlichste Oxydation bei 250° stattfinden und das erkaltete Rohr aufblasen lassen, darauf wieder zuschmelzen und auf 300° erhitzen, wo es dann wohl immer dem Drucke widerstehen kann.

Die Dauer der Erhitzung braucht bei keinem Versuche grösser als $1^1/_2$ Stunde zu sein, wenn man davon die erste halbe Stunde auf Erreichung der Temperatur rechnet. — Ist die Oxydation beendigt, so lässt man die Spitze des erkalteten Rohrs aufblasen, schneidet das oberste Ende ab und setzt der grünblauen Flüssigkeit im Versuchsrohr langsam kaltes Wasser zu, wobei sich reichlich Stickoxydgas entwickelt.

Die weitere Ausführung der Bestimmung der erhaltenen Oxydationsproducte ist durch das Wesen der Methode überaus einfach und leicht gemacht. Bei Bestimmung des Schwefels ist durch Anwendung eines so geringen Ueberschusses von $NH\Theta_3$ die Verunreinigung des schwefelsauren Baryums durch salpetersaures sehr gering und leicht zu entfernen. Bei Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod setzt Carius wie früher gleich salpetersaures Silber zu. Das Jodsilber schmilzt mit dem überschüssigen salpetersauren Silber in dem erhitzten Rohr zu einer gelben Verbindung, die beim Erkalten zur undurchsichtigen gelben Masse erstarrt; es muss zur völligen Trennung des salpetersauren Silbers 1 — 2 Stunden unter der verdünnten Flüssigkeit erhitzt werden, ist dann aber völlig rein. Jodsaures Silber scheint hier wegen der geringen Menge $NH\Theta_3$ und grossen Menge salpetriger Säure nie zu entstehen, während es sich nach der früheren Form der Methode öfter bildete.

Carius ersucht schliesslich diejenigen Chemiker, welche Verbindungen auffanden, die nach der früheren Form seiner Methode nicht direct oxydirt wurden, ihm reine Präparate (1 Grm.) überlassen zu wollen, da derselbe diese Untersuchungen nicht abschliessen will, ehe nachgewiesen wurde, dass deren Analyse in derselben einfachen Weise geschehen kann, oder die möglicherweise noch nöthige Abänderung gefunden ist.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Bestimmung des Eisessigs. Da die Titrirung einer abgewogenen Menge Eisessig durch Normalnatronlauge, wegen des nicht scharf zu beobachtenden Uebergangs der Lackmusfarbe von Roth in Blau nur auf einen geringen Grad von Genauigkeit Anspruch hat, so benutzt Fr. Rüdorff*) zur Prüfung des Eisessigs die Bestimmung der Erstarrungstemperatur. Da der im Handel vorkommende Eisessig durchweg Wasser enthält, so handelte es sich zunächst um die Darstellung eines

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 390.

absolut wasserfreien Präparats. Zu diesem Zwecke wurde käuflicher Eisessig, dessen Erstarrungstemperatur bei verschiedenen Proben zwischen — 7⁰ und + 14⁰ lag, zum Erstarren gebracht und so lange an einem kühlen Orte stehen gelassen, bis etwa 3/4 der Flüssigkeit fest geworden war. Durch Umkehren des geöffneten Gefässes tropfte der flüssige Theil ab. Der fest gewordene wurde wieder geschmolzen, abgekühlt, zum theilweisen Erstarren gebracht, das Flüssiggebliebene entfernt und mit dieser Operation solange fortgefahren, bis die Erstarrungstemperatur eine constante war. Diese steigt nach dem jedesmaligen Abtropfen; bei einer Probe von etwa 2 Pfund wurden folgende Zahlen erhalten:

12,5 — 15,1 — 16,1 — 16,4 — 16,65 — 16,7 — 16,7 — 16,7 — 16,7⁰ C.

Hiernach ist es am zweckmässigsten, wenn man die Flüssigkeit, in welcher sich etwas feste Essigsäure abgeschieden hat, während einer Nacht in einem Raume ruhig stehen lässt, dessen Temperatur wenige Grade unter dem Erstarrungspunkt der Flüssigkeit liegt. Die Säure scheidet sich dann in blättrigen Massen aus, von welchen das Flüssige leichter als aus einer compacten Masse abfliesst. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen Säure liegt also bei 16,7 C. und der Siedepunkt derselben war bei normalem Luftdruck 117,8⁰ C. Dieselbe lässt sich bei langsamem Abkühlen bis auf die Temperatur von 10—8⁰ bringen, ohne selbst beim Schütteln zu erstarren. Dieses erfolgt aber sofort, wenn man in die unter 16,7⁰ abgekühlte Flüssigkeit ein Körnchen der festen Säure wirft, wobei die Temperatur dann auf 16,7⁰ steigt. Bringt man die erstarrte Säure durch Eintauchen des Gefässes in Wasser von etwa 25⁰ zum langsamen Schmelzen, so zeigt das eingesenkte Thermometer so lange die Temperatur von 16,7⁰, als noch eine beträchtliche Menge fester Substanz vorhanden ist, so dass also Schmelz- und Erstarrungspunkt bei ein und derselben Temperatur liegen.

Von der so erhaltenen Essigsäure wurden 100 Gewichtstheile mit einer bestimmten Menge Wasser vermischt und der Erstarrungspunkt dieser Mischungen ermittelt. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die Gemische zweier Flüssigkeiten nicht als solche erstarren, sondern dass nur der eine Bestandtheil, hier die Essigsäure, fest wird, während das Wasser flüssig bleibt. Da aber durch das Festwerden einer grossen Menge Essigsäure das Verhältniss zwischen Wasser und Säure sich ändern würde, so ist bei der Bestimmung des Erstarrungspunkts dafür zu sorgen, dass sich nur wenig Essigsäure ausscheidet. Dieses geschieht am sichersten dadurch, dass man die Flüssigkeit etwa 1⁰ unter

die annähernd bestimmte Erstarrungstemperatur abkühlt und durch Einwerfen eines Körnchens fester Säure und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer die Ausscheidung der Essigsäure bewirkt. Die Temperatur steigt hierbei bis zum Erstarrungspunkt der Mischung. Bei Wiederholung mehrerer Versuche mit derselben Mischung differiren die Zahlen höchstens um 0,1⁰. Die von dem Verf. erhaltenen Resultate gibt olgende Tabelle:

100 G. Th. Essigsäure sind vermischt mit:		100 G. Th. Mischung enthalten:		Erstarrungs-temperatur:
0,0	Wasser	0,0	Wasser	+ 16,7⁰ C.
0,5	«	0,497	«	15.65⁰ «
1,0	«	0,990	«	14,8⁰ «
1,5	«	1,477	«	14,0⁰ «
2,0	«	1,961	«	13,25⁰ «
3,0	«	2,912	«	11,95⁰ «
4,0	«	3,846	«	10,5⁰ «
5,0	«	4,761	«	9,4⁰ «
6,0	«	5,660	«	8,2⁰ «
7,0	«	6,542	«	7,1⁰ «
8,0	«	7,407	«	6,25⁰ «
9,0	«	8,257	«	5,3⁰ «
10,0	«	9,090	«	4,3⁰ «
11,0	«	9,910	«	3,6⁰ «
12,0	«	10,774	«	2,7⁰ «
15,0	«	13,043	«	— 0,2⁰ «
18,0	«	15,324	«	2,6⁰ «
21,0	«	17,355	«	5,1⁰ «
24,0	«	19,354	«	7,4⁰ «

Es ergibt sich hieraus, dass man namentlich in dem hoch concentrirten Eisessig das Wasser mit voller Sicherheit bis auf $^{1}/_{10}$ Proc. bestimmen kann.

Wie Wasser wirken noch einige andere Substanzen erniedrigend auf den Erstarrungspunkt der Säure ein, so z. B. Schwefelsäure, Alkohol und einige Salze, welche sich in der Säure auflösen. So wird aus einem Gemenge von 100 Th. Essigsäure und 0,5 Th. Schwefelsäure die Essigsäure bei 16,4⁰, von 100 Th. Essigsäure und 1,8 Alkohol bei 15,25⁰ fest. Die Wirkung des Wassers kann indessen durch einen Zusatz von Schwefelsäure zum Theil wieder aufgehoben werden. Setzt man z. B.

zu 100 Th. Essigsäure 10 Th. Wasser, so scheidet sich bei 4,3° Essigsäure aus, fügt man hierzu 2 Th. Schwefelsäure, so findet das Erstarren bei 5,8° und aus einer Mischung von 100 Th. Essigsäure, 10 Th. Wasser und 20 Th. Schwefelsäure bei 10,7° statt.

Kleine Mengen fester Säure verschafft man sich sehr leicht, wenn man einige Tropfen der flüssigen in ein Reagensglas bringt und mit demselben eine Mischung von kaltem Wasser mit Salmiak, salpetersaurem Ammon oder Rhodankalium umrührt.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Zur Analyse der Milch. R. Pribram hat an seinem früher *) bereits veröffentlichten Verfahren für die Milchanalyse einige Abänderungen angebracht,**) welche namentlich den Zweck haben, das sehr lästige und zeitraubende Auswaschen des durch eine der Milch hinzugefügte grössere Menge Kochsalz coagulirten Caseins entbehrlich zu machen, eine Operation, welche überdiess die Genauigkeit der Analysen beeinträchtigt, da, wie der Verf. sich neuerdings überzeugt hat, das Casein in Wasser, selbst in kochendem, nicht vollkommen unlöslich ist. Auch das Verfahren bei der Extraction des Fettes mittels Aethers hat der Verf. wesentlich verbessert.

Er operirt in folgender Weise:

50 Grm. Milch werden in einem tarirten Becherglase mit 15 Grm. gereinigten und gepulverten Kochsalzes versetzt, die Mischung mit einem ebenfalls tarirten Glasstabe umgerührt und zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten stellt man das Glas auf die Wage, fügt seinem In-

*) Diese Zeitschr. Bd. 6, p. 250.

**) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. 19, p. 365.

halt noch so viel Wasser hinzu, dass derselbe 100 Grm. beträgt und befördert die vollkommene Lösung und gleichmässige Mengung des Kochsalzes durch Umrühren. Man filtrirt nun eine grössere Portion des flüssigen Inhaltes durch ein unbenetztes Filter ab, bestimmt in einer genau gewogenen Menge des Filtrates den Milchzucker mittels Fehling'scher Kupferlösung oder besser noch mittels Circumpolarisation und in einer anderen gewogenen Portion des Filtrates mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und chromsaurem Kali den Chlor-, resp. Kochsalzgehalt. — Mit Hülfe letzterer Bestimmung kann man sehr leicht das Gewicht des flüssigen Inhaltes des Becherglases (x), der Gesammtflüssigkeit, erfahren, denn, wenn a das Gewicht des Filtrates, b die darin gefundene Chlornatriummenge und 15 die Gesammtmenge des angewandten Kochsalzes bedeutet, so ist $a:b = x:15$, wobei freilich wegen der Ausserachtlassung des ursprünglich in der Milch vorhandenen Chlornatriumgehaltes ein Fehler begangen wird, der aber, wie weiter unten dargethan, ohne bemerkenswerthen Einfluss auf das Resultat ist. Auf die gefundene Menge Solution berechnet man das Resultat der Milchzuckerbestimmung und erfährt dadurch den Gehalt an Milchzucker in 50 Grm. Milch. Die Chlorbestimmung hat auch noch den Nutzen, eine Controle der Analyse zu vermitteln, indem die berechnete Solution der Differenz zwischen den 100 Grm. Inhalt des Becherglases und den ausgeschiedenen Bestandtheilen von Fett und Casein gleich sein muss.

Der zurückgehaltene Inhalt des Becherglases sammt dem nicht verbrauchten Filtrate und den etwa auf das Filter gelangten festen Theilen wird in einer möglichst flachen Schale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, welche Operation durch die Gegenwart der bedeutenden Menge Kochsalz sehr erleichtert ist, und hierauf mit Aether extrahirt, wobei sich der Verf. einer den von F. Mohr und von O. Storch*) angegebenen Apparaten ähnlichen, in Fig. 9, Taf. II. abgebildeten Vorrichtung bedient. In ein weithalsiges, möglichst leichtes, vorher tarirtes Kölbchen kommt eine zur Extraction genügende Menge Aether. In den Hals des Kölbchens wird mittels eines durchbohrten Korkes ein Cylinder einer gewöhnlichen Petroleumlampe verkehrt eingesetzt, durch welchen eine oben etwas stumpfwinkelig gebogene Glasröhre hindurchgeht, die in dem schmalen Ende des Cylinders mittels eines Baumwollenstopfens festgehalten wird. Die Baumwolle bedeckt man zweckmässig mit etwas Seidengaze

*) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 68.

oder Organtin, um das Anhaften fester Theile an den Baumwollfasern zu verhüten. Der Cylinder wird nun vorsichtig mit dem Verdampfungsrückstande gefüllt, wobei die Biegung der Glasröhre ein Einfallen von Theilen in die Röhre zu verhüten erleichtert, und sodann mittels eines durchbohrten Korkes mit einem aufsteigenden Kühlrohr in Verbindung gebracht. Der Aether wird durch Erwärmen des Kölbchens mit Hülfe eines Wasserbades in gelindes Sieden gebracht, er kommt in Dampfform mit der Substanz in Berührung (der Ueberschuss geht durch das Glasrohr), gelangt in das Kühlrohr, aus welchem er nach der Condensation wieder zurückfliesst, die durch Aetherdampf erwärmte Substanz durchdringt, dieselbe extrahirt und, beladen mit dem Fette, durch die Baumwolle in das Kölbchen filtrirt, um nach Zurücklassung des Fettes wieder denselben Weg zu machen. Hat diese Circulation des Aethers einige Zeit, ungefähr $^1/_2$ Stunde, gedauert, und hinterlassen die einfallenden Tropfen, auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand mehr, so nimmt man den Apparat auseinander, verjagt den Aether aus dem Kolben und wägt die zurückbleibende Butter. Diese Art zu experimentiren bietet bei grosser Zeitersparniss vollkommene Garantie dafür, dass alles Fett ausgezogen wird.

Die mit Aether erschöpfte Masse wird bei 100 ^{0} getrocknet und gewogen. Sie besteht aus Casein, Milchzucker, Chlornatrium und anorganischen Bestandtheilen aus der Milch. Da man sowohl die Gesammtmenge des vorhandenen Kochsalzes und Milchzuckers, als auch die in das Filtrat übergegangenen Theile derselben kennt, und der Betrag der unorganischen Bestandtheile der Milch leicht durch Veraschung einer kleinen Portion derselben ausgemittelt wird, so kann man durch einfache Subtraction der entsprechenden Mengen vom Gesammtgewicht des Rückstandes die Menge des Caseins leicht berechnen.

Als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode führt der Verf. die Resultate zweier Analysen von derselben Milch an.

10,8125 Grm. Lösung, abfiltrirt von dem auf 100 Grm. gebrachten Inhalt des Becherglases, enthielten 0,308 Grm. Milchzucker und 1,707 Grm. Chlornatrium, wonach sich das Gewicht des flüssigen Inhaltes des Becherglases = 95,01 Grm. und der Gehalt der 50 Grm. Milch an Milchzucker zu 2,706 Grm. ergab. Der durch Abdampfen erhaltene Rückstand gab an Aether 2,204 Grm. Fett ab. Die mit Aether erschöpfte Substanz wog nach dem Trocknen 18,362 Grm. Subtrahirt man davon 13,293 Grm. Kochsalz (15 Grm. minus der 1,707 Grm. im Filtrat) und

2,398 Grm. Milchzucker (2,706 Grm. minus der 0,308 Grm. im Filtrat), so findet man 2,671 Grm. Casein. — Eine Controle der Analyse ergibt sich daraus, dass die Differenz zwischen dem Gesammtgewicht von 100 Grm. im Becherglase einerseits und 2,204 Grm. Fett + 2,671 Casein andererseits, = 95,125 Grm., mit der aus der Chlorbestimmung berechneten Menge der Lösung = 95,01 Grm. hinreichend übereinstimmt.

Um die Grösse des oben bereits erwähnten, dem Verfahren anhängenden Fehlers beurtheilen zu können, bestimmte der Verf. den Kochsalzgehalt in 50 Grm. Milch und fand ihn = 0,019 Grm. Die 10,8125 Grm. abfiltrirte Lösung enthielten also von vornherein schon 0,002 Grm., weshalb, genau genommen, der Berechnung der Menge der Lösung nicht 1,707 Grm., sondern 1,705 Grm. Chlornatrium zum Grunde gelegt werden müssen. Die Rechnung ergibt dann 95,11 anstatt 95,01 Grm. Lösung und der Milchzuckerbetrag in 50 Grm. Milch findet sich 2,709 statt 2,706 Grm., der Betrag des Caseins = 2,666 statt 2,671 Grm., während die Controlrechnung 95,130 Grm. der Lösung liefert. Diese Differenzen sind so unbedeutend, dass sie bei gewöhnlichen Bestimmungen völlig ausser Acht gelassen werden können.

Es sind bei dieser Analyse auch die anorganischen Bestandtheile der Milch nicht berücksichtigt worden, weshalb der Werth des Caseins etwas zu hoch gefunden worden ist. Wo es übrigens auf vollkommene Genauigkeit ankommt, kann man die Menge dieser Bestandtheile, die durchschnittlich 0,2 bis 0,3 Grm. in 50 Grm. Milch beträgt, durch Veraschung leicht erfahren und in Abzug bringen, was namentlich dann zu geschehen hat, wenn die Berechnung den Caseingehalt auffallend hoch ergibt und darnach eine Verfälschung der Milch mit anorganischen Bestandtheilen zu vermuthen ist.

Bei der zweiten Analyse fand der Verf. Zahlen, welche mit denen der ersten gut übereinstimmten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	I.	II.
Casein . . .	2,666	2,6595
Fett . . .	2,204	2,203
Milchzucker .	2,709	2,706.

Zur Bestimmung des Graphits und des gebundenen Kohlenstoffs in Eisensorten. Boussingault*) erhitzt für diesen Zweck den durch Behandeln des Eisens mit Quecksilberchlorid**) etc. erhaltenen Rück-

*) Ann. de chim. et de phys. [IV] Bd. 19, p. 78 und Bd. 20, p. 243.

**) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 506.

stand an der Luft bei einer Temperatur, welche dunkle Rothgluth nicht übersteigt. Die im Eisen chemisch gebunden gewesene Kohle entzündet sich dabei und verbrennt, und es bleibt der Graphit unverändert, welcher dann in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt wird. Als Rückstand bleibt noch Kieselsäure, welche in gewissen Fällen Schlacke einschliesst. Nach jeder Verbrennung ist es zweckmässig, den Rückstand in reinem Wasserstoffgas zu erhitzen, um, falls derselbe noch Spuren von Eisen enthalten sollte, letztere in denselben Zustand zurückzuführen, in welchem sie in dem kohlehaltigen Gemenge vorhanden waren.

Jedenfalls erfährt man nach dieser Methode das Verhältniss des leicht verbrennlichen Kohlenstoffs zu dem sehr schwer verbrennlichen in dem Rückstande, was für den Praktiker von besonderer Wichtigkeit ist. Eine absolute Genauigkeit in der Bestimmung des Graphits etc. lässt sich freilich nicht erreichen, weil derselbe in sehr fein vertheiltem Zustande in der Luft nicht durchaus unverbrennlich ist.

Zur Beurtheilung des Grades der Genauigkeit dieser Methode führt der Verf. die Resultate einer grösseren Zahl von Analysen an, von denen wir einige mittheilen wollen.

Von einem zweimal cementirten Stahl waren 1,5 Grm. mit Quecksilberchlorid behandelt worden:

Der kohlehaltige Rückstand wog nach der Verflüchtigung des Quecksilberchlorids . . . . 0,030 Grm.,
nach dem Erhitzen in der Luft und der Behandlung im Wasserstoffstrome . . . . 0,013 «,
daher die verbrannte Kohle . . . . 0,017 «,
nach der Verbrennung in Sauerstoff und Behandlung im Wasserstoffstrome (Kieselsäure) . . . . 0,005 «,
der Graphit . . . . 0,008 «,
wonach 1 Grm. Stahl 0,0113 Grm. chemisch gebundenen Kohlenstoff und 0,0054 Grm. Graphit enthielt.

Zur Vergleichung wurden 5 Grm. desselben Stahls mit Salzsäure behandelt und die Flüssigkeit nach der Auflösung des Eisens mehrere Minuten im Kochen gehalten. Der Rückstand wurde auf einem in der Dille eines Trichters befindlichen Asbeststopfen gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und sodann bei beginnender Rothgluth in einem Strome trocknen Wasserstoffgases erhitzt.

Es wog derselbe . . . . 0,058 Grm.,
nach der Verbrennung im Sauerstoffgase (Kieselsäure) . 0,025 «,
der Graphit also . . . . 0,033 «,
was auf 1 Grm. Stahl 0,0066 Grm. Graphit ausmacht.

Bei einem zweiten Versuche fand der Verf. in 1 Grm. einer Sorte grauen Eisens nach dem in Rede stehenden Verfahren 0,007 Grm. gebundenen Kohlenstoffes und 0,0327 Grm. Graphit, bei der Auflösung in Salzsäure etc. 0,0304 und 0,03021 Grm. Graphit.

Die bei beiden Methoden schliesslich als Rückstand verbleibende Kieselerde rührt zum allergrössten Theil von dem Siliciumgehalt des Eisens her, repräsentirt denselben jedoch nicht vollständig, weil immer ein Theil der Kieselsäure in Lösung geht. —

Als der Verf. den beim Auflösen des Eisens in Salzsäure verbleibenden, im Wasserstoffstrome erhitzten Rückstand im Sauerstoffstrome verbrannte und die dabei gebildete Kohlensäure und das Wasser bestimmte, fand er, dass der Kohlenstoff, der Wasserstoff und die zurückbleibende Kieselsäure zusammen so viel wogen wie der Rückstand selbst, woraus er schloss, dass letzterer weder graphitartiges Silicium noch Siliciumoxyd enthalten habe. — Die Wasserstoffmenge war sehr unbedeutend — 0,00144 Grm. bei 0,508 Grm. Rückstand von 9,883 Grm. des grauen Eisens — und rührt nach dem Verf., in Folge einer Absorption, von dem Wasserstoff her, in welchem die Kohle erhitzt wurde und erkaltete; sie veranlasst übrigens doch, dass man bei der Behandlung von 2 bis 3 Grm. Roheisen mit Quecksilberchlorid, Erhitzen des Rückstandes im Wasserstoffstrome und Erkaltenlassen darin etc. ein wenig mehr Kohlenstoff finden kann als die directe Verbrennung des Metalls geben würde.

Ein in kurzer Zeit auszuführendes Verfahren zur Prüfung lävigirten schwarzen Schwefelantimons auf einen Arsengehalt besteht nach H. Hager*) darin, dass man in einem geräumigen Kölbchen ungefähr 10 Grm. des Schwefelantimons mit 15 Tropfen Ammon und ungef. 15 CC. Wasser durchschüttelt und über einer Weingeistflamme unter Hin- und Herbewegen des Kölbchens aufkocht, dann ungef. 1 Grm. zerfallenes kohlensaures Ammon hinzufügt und nun unter zeitweisem Agitiren eine Stunde, also bis zum Erkalten, bei Seite setzt. Man bringt das Ganze in ein doppeltes, nasses Filter, wäscht mit etwas Wasser nach, trocknet das mit einigen Tropfen Aetzkalilösung versetzte Filtrat in einem Por-

*) Pharm. Centralh. Bd. 11, p. 313.

cellanschälchen ein, nimmt den Rückstand mit 4 CC. 25proc. Salzsäure auf, gibt die Flüssigkeit in eine weite Proberöhre, versetzt mit ungef. 0,25 Grm. chlorsaurem Kali und erwärmt, wobei eine vollständige Oxydation des Schwefels, Arsens und Antimons stattfindet. Man kocht bis zur vollständigen Austreibung des freien Chlors, gibt dann eine starke Messerspitze reinen Chlornatriums, ebensoviel Zinnchlorür und, nachdem die Mischung durch Agitation unter Beihülfe geringer Erwärmung bewerkstelligt ist, vorsichtig ungefähr ein halbes Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure hinzu. Endlich erhitzt man noch bis zum Aufkochen. Bei Gegenwart von Arsen erscheint die Flüssigkeit dunkel gefärbt. Nach Verlauf von einer Viertelstunde verdünnt man mit ungef. 5 CC. Wasser und 10 CC. Salzsäure, indem man durch Umgiessen aus einem Probecylinder in einen anderen mischt, und lässt das abgeschiedene graubraune Arsen sich absetzen. Ist kein Arsen vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit farblos und klar.

Der Salmiakgeist, welcher zu Anfang des Verfahrens neben kohlensaurem Ammon zur Anwendung kommt, hat den Zweck, die Erhitzung zu ermöglichen und das Erz gewissermaassen für die Einwirkung des kohlensauren Salzes aufzuschliessen.

Alle vom Verf. nach dieser Methode geprüften, aus den verschiedensten Laboratorien stammenden Sorten lävigirter Antimonglanze enthielten Arsen. Der mit Ammon und kohlensaurem Ammon behandelte und ausgewaschene Rückstand gab, in gleicher Weise behandelt, entweder gar keine oder nur äusserst entfernte Andeutungen von Arsen.

Für die Erkennung der wichtigsten gelben und grünen Farbstoffe auf Zeugen hat W. Stein*) folgende systematische Methoden angegeben:

Für die gelben Farben.

Man erwärme mit Weingeist oder Wasser und einigen Tropfen neutralen Eisenchlorids:

I. Die Farbe des Stoffes bleibt ganz oder nahezu unverändert — Orlean, Curcuma, Anilingelb (Amidodiphenylimid, im Handel als Phosphingelb oder Jaune phosphorin), Pikrinsäure, Naphtalingelb (Dinitronaphtol). Man bringe einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff:

A. Es entsteht ein blauer oder grüner Fleck: Orlean.

B. Der Fleck wird sogleich oder nach einiger Zeit braun, rothbraun oder roth — Curcuma, Anilingelb, Pikrinsäure, Naphtalingelb. — Man übergiesse mit salzsaurem Weingeist und setze Borsäure zu:

*) Polyt. Centralbl. 1870, p. 1055. — Vergl. auch diese Zeitschr. Bd. 9, p. 128.

1) Die Flüssigkeit färbt sich:
   a. intensiv rosa: Curcuma. Der Stoff hat die Farbe der Flüssigkeit. Beim Zumischen eines gleichen Volumens Wasser werden Flüssigkeit und Stoff zu röthlich Gelb entfärbt.
   b. blass rosa: Anilingelb. — Der Stoff nimmt eine violette Farbe an. — Beim Zumischen von Wasser wird die Flüssigkeit intensiver rosa, der Stoff carmoisin.

2) Die Flüssigkeit bleibt unverändert: Pikrinsäure und Naphtalingelb. Man erwärme mit ammoniakalischer Kupferlösung und wasche aus. Die Farbe des Stoffes zeigt sich
   a. blaugrün: Pikrinsäure,
   b. olivengrün: Naphtalingelb.

II. Die Farbe des Stoffes wird mehr oder weniger dunkel (gelbgrün, olivengrün, braun oder dintenfarbig) — Krappgelb, Gelbholz, Fisetholz, engl. Flavin, Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren (Gelbbeeren, persische Beeren, Avignonbeeren). — Man koche mit schwefelsaurer Thonerde und mische ein gleiches Volum Wasser zu:

A. Die Flüssigkeit ist roth mit grünem Reflex: Krappgelb.

B. Die Flüssigkeit ist mehr oder weniger deutlich gelb
   1) mit blaugrünem Reflex: Gelbholz,
   2) ohne Reflex: Fisetholz, Flavin, Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren. — Man erwärme mit Baryt- oder Kalkwasser,
      a. der Stoff färbt sich roth: Fisetholz,
      b. die Farbe des Stoffes wird nur etwas dunkler: Flavin, Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren. — Man koche mit Essigsäurehydrat. Die Flüssigkeit zeigt nach der Abkühlung
         α) einen deutlichen, grünen Reflex: Flavin. Die Flüssigkeit ist deutlich goldgelb gefärbt.
         β) keinen oder nur einen sehr schwachen Reflex — Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren. Die Flüssigkeit ist nur wenig gefärbt. Man koche mit Bleiessig. Die Farbe des Stoffes ist
            aa. kaum verändert: Wau,
            bb. orangebraun: Quercitron, Rhamnusbeeren.

Hieran knüpft der Verf. noch folgende Erläuterungen:

1) Orlean. Die Farbe des Orleans ist eigentlich rothgelb; da sie jedoch gewöhnlich als Orleangelb bezeichnet wird, so hat sie hier Aufnahme gefunden. Sicherer als auf dem Zeuge ist die Reaction mit Schwefelsäure, wenn man den Orlean durch Weingeist abzieht, die Lösung zur Trockne verdunstet und einen Tropfen Schwefelsäure auf den Rückstand bringt. Ueberdiess erfährt man durch diesen Versuch, ob der Orlean blos zum Schönen benutzt worden war, und kann mit dem durch Weingeist extrahirten Stoffe weitere Versuche zur Ermittelung der Grundfarbe anstellen. In dem Verhalten gegen Schwefelsäure stimmen mit dem Orlean zwei andere Farbstoffe überein, nämlich der des Safrans und der der chinesischen Gelbschoten (Gardenia grandiflora); beide finden jedoch kaum je in der Zeugfärberei Anwendung.

2) und 3) Zur weiteren Unterscheidung der Curcuma vom Anilingelb dient ihr Verhalten gegen Schwefelammonium, von welchem erstere schon bei gewöhnlicher Temperatur braunroth gefärbt wird, während Anilingelb unverändert bleibt, — ferner auch das gegen die meisten Säuren, welche — und so auch wässerige Phosphorsäure — von Anilingelb unter Entfärbung des Stoffs roth gefärbt werden. Curcuma wird davon nicht verändert und die Säure bleibt farblos.

4) und 5) Pikrinsäure und Naphtalingelb stimmen in ihrem chemischen Verhalten vielfach so nahe überein, dass die Färbung durch ammoniakalische Kupferlösung noch das sicherste Unterscheidungsmerkmal abgibt.

6) Krappgelb (ebensogut mit Krapporange zu bezeichnen), welches vielleicht nur beim Kattundruck benutzt wird, erhält man mit Zinnbeize; man erkennt aber den Krappfarbestoff am besten noch durch das in der Tabelle angegebene Verhalten.

7) Gelbholz. Die Fluorescenz, welche Morin in einer Thonerde enthaltenden Flüssigkeit zeigt, ist so empfindlich, dass sie noch bei 100000facher Verdünnung wahrgenommen werden kann. Sie verschwindet auch beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht, sondern tritt sogar deutlicher hervor. Dagegen wird sie geschwächt oder vernichtet durch freie Salzsäure oder freies Alkali. Sie zeigt sich endlich auch dann, wenn man die Stoffprobe mit einer Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron aufkocht und hierauf einen Tropfen Thonerdelösung zufügt.

8) Fisetholz. Im Fisetholz ist ein Farbstoff, welcher sich durch die Eigenschaft auszeichnet, in Berührung mit concentrirten Säuren oder mit Lösungen freier Alkalien eine lebhafte, rothe Färbung anzunehmen.

Da dieser beim Färben mit Fisetholz sich stets mit der Faser verbindet, so wird die oben angeführte Reaction dadurch bestätigt, dass durch Erwärmen mit salzsaurem Weingeist die Farbe des Stoffes ebenfalls roth wird und auch die Flüssigkeit sich roth färbt.

9) Wau. Der Farbstoff des Wau's, das Luteolin, hat grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit dem Farbstoff des Quercitrons und der Rhamnusbeeren. Der beste Unterschied, nächst dem oben angeführten, ist das negative Verhalten in essigsaurer Lösung gegen Thonerde. Es entsteht keine Fluorescenz.

10) 11) und 12) Flavin, Quercitron und Rhamnusbeeren. Der Farbstoff des Quercitrons, Quercitrin, ist ein Glucosid, welches indessen direct auf die Faser aufgefärbt werden kann. Das durch Spaltung desselben entstehende Quercetin bildet die Hauptmasse des englischen Flavins. Da in den Rhamnusbeeren ebenfalls Quercetin oder eine demselben isomere Verbindung enthalten, so ist es nicht zu verwundern, dass diese drei Farbstoffe sich nur schwer, beziehungsweise nicht von einander unterscheiden lassen. Das Flavin ist ausgezeichnet durch Lebhaftigkeit und Reinheit der gelben Farbe, durch die tiefgelbe Färbung, welche Essigsäurehydrat beim Kochen damit annimmt, und durch die starke, grünliche Fluorescenz der Flüssigkeit. Die mit Quercitron und Rhamnusbeeren gefärbten Stoffe haben gewöhnlich eine weniger reine Farbe (besonders, wenn sie mit Alaun gebeizt sind), färben die Essigsäure beim Kochen nur in geringem Grade und die Lösung zeigt bisweilen keine, bisweilen nur eine schwache Fluorescenz. Wenn die Stoffe dagegen sehr lange in der Flotte gekocht werden, so nehmen sie die Flavinfarbe an und zeigen alsdann auch dessen Reactionen. Zu bemerken ist übrigens, dass die Fluorescenz beim Verdünnen mit einem gleichen oder doppelten Volum Wasser, ebenso auch beim Erhitzen bis zum Kochen verschwindet.

Einige weniger gebrauchte gelbe Farbstoffe sind noch folgende:

a. Berberitzenwurzel und das darin enthaltene Berberin liefern ein Gelb, welches sich dadurch auszeichnet, dass es von Chlorwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur geröthet wird (die Farbe wird in der Regel braunroth). Beim Stehen nimmt auch die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an. Säuren ziehen die Farbe ab, indem sie sich goldgelb färben.

b. Schmack (Sumach) wird bisweilen mit anderen Farben, z. B. Orlean, gebraucht. Man zieht letzteren mit Weingeist aus und behandelt dann den Stoff mit Eisenchlorid und Wasser, wie oben angegeben. Dabei schwärzt sich der Stoff. Kocht man mit Barytwasser, so wird die Farbe

zuerst grünlich, dann orange oder röthlich. Beim Erwärmen mit salzsaurem Weingeist wird die Farbe stark abgezogen und der Stoff bläulich roth. Dieses Verhalten erinnert an Fisetholz, was nicht überraschen kann.

c. Eisenoxyd (Nankinfarbe) wird am sichersten durch die Reaction gegen Schwefelammonium oder gegen Blutlaugensalz und einen Tropfen Salzsäure erkannt.

d. Chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) wird beim Erwärmen mit Salzsäure und Weingeist weiss, während die Flüssigkeit sich grünlich färbt. Wird der gebleichte Stoff dann mit Weingeist ausgewaschen und hierauf mit Jodkaliumlösung befeuchtet, so wird er gelb, sowie beim Befeuchten mit Schwefelammonium schwarz.

Für die grünen Farben.*)

Verf. theilt die grünen Farben nach ihren Hauptbestandtheilen in drei Hauptgruppen:

1) Anilingrün, oft Pikrinsäure, wohl auch Anilingelb enthaltend.

2) Carmingrün. Neben Indigocarmin findet sich darin Pikrinsäure (Pikringrün), Gelbholz (Gelbholzgrün), Wau (Waugrün) und Curcuma (Curcumagrün).

3) Küpengrün. Es enthält entweder Küpenblau allein, oder Küpenblau und Indigocarmin und in der Regel nur Gelbholz.

Ausser den zu diesen Hauptgruppen gehörigen Farben kommen auch solche aus Anilinblau und Pikrinsäure vor, und der Indigocarmin ist wohl bisweilen durch Holzblau **) ersetzt. Cyaneisenblau ist dem Verf. als Bestandtheil grüner Zeugfarben nicht vorgekommen. Nach der früher (a. a. O.) gegebenen Anleitung ist es indessen leicht, die drei genannten Varietäten zu erkennen. Ausserdem werden unten über das gemischte Anilingrün, sowie über Cyaneisengrün, Chromgrün und Schweinfurter Grün noch einige Notizen gegeben.

Der zur Erkennung der grünen Zeugfarben vom Verf. vorgeschlagene systematische Gang besteht in Folgendem:

Man koche mit einer mässig concentrirten Lösung von Cyankalium.

I. Das Grün wird bräunlich, braun, braungelb oder gelb (Anilingrün und Carmingrün). — Man mische die Flüssigkeit unmittelbar nach dem

*) Polytechn. Centralbl. 1870, p. 1209.
**) Vgl. diese Zeitschr. Bd. 9, p. 131.

Kochen mit dem doppelten Volumen Wasser und setze schwefelsaure Thonerde **) zu, bis ein reichlicher Niederschlag entsteht, welcher abfiltrirt und gewaschen wird.

A. Das Filtrat ist gelb oder röthlich: Anilingrün.

B. Das Filtrat ist blau: Carmingrün. — Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen

1) farblos: Carminpikringrün,

2) gelb gefärbt: Carminpflanzengrün. — Man löse den Niederschlag auf dem Filter in Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und filtrire;

a. Das Filtrat fluorescirt grün: Gelbholzgrün;

b. Das Filtrat ist ohne Fluorescenz — Curcumagrün und Waugrün. — Man erwärme eine frische Probe mit Weingeist und füge Borsäure nebst Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich:

α) rosa: Curcumagrün.

β) nicht: Waugrün.

II. Das Grün geht in Braungrün oder Gelbgrün über oder wird kaum verändert — Küpengrün und Küpencarmingrün. — Man mische die Flüssigkeit unmittelbar nach dem Kochen mit dem doppelten Volumen Wasser und setze schwefelsaure Thonerde hinzu, bis ein reichlicher Niederschlag entstanden ist, der abfiltrirt und gewaschen wird.

A. Das Filtrat ist farblos, der Niederschlag gelb: Reines Küpengrün.

B. Das Filtrat ist blau gefärbt. — Küpencarmingrün. — Der Niederschlag ist

1) ungefärbt Carminpikringrün,

2) gelb gefärbt Carminpflanzengrün. — Die weitere Behandlung ist wie in I. B. 2.

Bestätigende Versuche.

1) Anilingrün (Iodgrün und Aldehydgrün). Solche Anilingrüne, welche Pikrinsäure enthalten, färben sich beim Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeist zuerst gelb, später grünlich gelb. Die Flüssigkeit zeigt dann mit Cyankalium das Verhalten einer Pikrinsäurelösung. Direct

*) Ein Ueberschuss von schwefelsaurer Thonerde ist zu vermeiden, weil der entstandene Niederschlag sich darin wieder auflöst.

mit Wasser und Cyankalium erwärmt wird die Farbe in Braun bis Rothbraun umgewandelt. Schwefelammonium verwandelt diese Varietäten des Grüns in Orangeroth. Beim Auswaschen bleibt letztere Farbe in der Hauptsache unverändert. Die Flüssigkeit hat einen stark rothen Ton angenommen, der durch Kochen noch verstärkt wird. — Reine Anilingrüne färben sich mit Wasser entweder gar nicht oder blaugrün bis blau; noch stärker mit Weingeist, wobei die Farbe abgezogen wird. Cyankalium-Lösung entfärbt oder verändert die Farbe in Gelb, was durch fortgesetztes Auswaschen fast farblos wird. Essigsäure zieht Aldehydgrün mit schön blaugrüner Farbe ab. Die Flüssigkeit wird beim Uebersättigen mit Ammoniak bis zu blass bläulich entfärbt, kohlensaures Natron entfärbt in viel geringerem Grade. Jodgrün wird durch Essigsäurehydrat mit starker, blaugrüner Farbe abgezogen, (der Stoff wird deutlich entfärbt, aber gelbgrün.) Ammoniak entfärbt die blaue Lösung nicht.

Schwefelammonium entfärbt Aldehydgrün schon in gewöhnlicher Temperatur rasch, so dass der Stoff in der Flüssigkeit fast farblos erscheint. Beim Auswaschen mit Wasser nimmt er wieder eine blaugrüne Farbe an. Die Flüssigkeit erfährt auch beim Kochen keine Farbenveränderung. Jodgrün wird durch Schwefelammonium kalt in Orangegelb verändert, welches beim Auswaschen in Strohgelb übergeht. Die Flüssigkeit nimmt beim Kochen einen nur schwachen röthlichen Ton an.

Directe Anilingrüne (gleichviel, ob sie Pikrinsäure enthalten oder nicht) erkennt man übrigens sofort auch daran, dass sie, mit Wasser und etwas Salzsäure erwärmt, gebleicht werden. Bei Gegenwart von Pikrinsäure färbt sich die Flüssigkeit gelb.

2) Carmingrün. Die Gegenwart des Indigocarmins ist durch die oben unter I, B. angeführte Farbe des Filtrats nachgewiesen. Es bleiben daher nur noch für die Beimengungen bestätigende Versuche anzuführen.

a. Pikrinsäure. Man zerstört durch Chlorwasser oder Chlorkalklösung des Indigoblau, wäscht aus und weist durch Cyankalium oder Schwefelammonium die Pikrinsäure nach.

b. Gelbholzfarbstoff. Es ist zu bemerken, dass der oben unter I. erwähnte Thonerdeniederschlag bei Gegenwart von Gelbholzfarbstoff bisweilen kaum gefärbt erscheint. Im Uebrigen ist auf das zu verweisen, was bereits pag. 117 erwähnt worden ist.

c. Waufarbstoff. Man wird bemerken, dass auf diesen Farbstoff nur durch sein negatives Verhalten zu schliessen ist. — Zeigt weder eine essigsaure, noch eine schwefelsaure Lösung des

Thonerdeniederschlags Fluorescenz, so ist Waugelb (oder Quercitrin) vorhanden. Fluorescirt jedoch die essigsaure Lösung, so deutet diess auf Flavin oder Rhamnusfarbstoff.

d) Curcumafarbstoff. Schwefelammonium, ebenso wie Ammon, färbt ein solches Grün auffällig braunroth.

Anhangsweise gibt der Verf. noch über einige andere grüne Farben folgende Notizen:

a) Anilinblau mit Pikrinsäure. Man kocht mit Wasser oder Weingeist aus, dampft zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser. Dieses löst (auch wenn lösliches Anilinblau vorliegt) nur die auf bekannte Weise nachweisbare Pikrinsäure. Der blaue Rückstand löst sich in Weingeist und hinterlässt einen Rückstand, der mit Schwefelsäure und mit Natron geprüft werden kann; *) durch Kochen mit Kupferchlorid wird er nicht gebleicht.

b. Cyaneisengrün. Man erwärmt mit Sodalösung, giesst die Flüssigkeit ab und mischt Eisenchlorid und dann Salzsäure bis zu schwach saurer Reaction hinzu. Die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Farbe an und setzt nach einiger Zeit Berliner Blau ab. Der mit Sodalösung behandelte Stoff wird mit einer Mischung von Chlorkalklösung und Chlorwasser erwärmt und, nach einigem Stehen damit, gut ausgewaschen. Bringt man nun Schwefelammonium damit zusammen, so wird er schwarz werden, und nach Entfernung des Schwefelammoniums durch Auswaschen geht die schwarze Farbe durch eine schwach angesäuerte Ferridcyankaliumlösung in Blau über.

c) Chromgrün lässt sich am leichtesten nach dem Einäschern des Stoffes durch Behandlung der Asche in der Phosphorsalz- oder Borax-Perle mit dem Löthrohr erkennen. Um es auf nassem Wege nachzuweisen, kocht man die Probe mit Chlorkalklösung, wobei in der Regel Entfärbung eintritt, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Letztere wird mit Essigsäure übersättigt, zur Verjagung des Chlors erwärmt und mit Bleiessig vermischt, worauf ein gelber Niederschlag (Chromgelb) entsteht.

d) Schweinfurter Grün (überhaupt Arsenikgrün) wird leicht erkannt, wenn man den Stoff mit Salmiakgeist digerirt. Dadurch geht das Grün zuerst in Blau über; nach und nach färbt die Flüssigkeit sich blau, während der Stoff sich entfärbt. Erwärmen beschleunigt die Ver-

---

*) Vergl. diese Zeitschr. Bd. 9, p. 131.

änderung. Behandelt man eine zweite Probe mit Wasser, in welchem etwas salpetersaures Silberoxyd gelöst ist, und setzt soviel Ammoniak hinzu, bis der zuerst entstehende Niederschlag beim Schütteln eben wieder verschwindet, so geht die grüne Farbe in Gelb oder Braungelb über. Wenn man endlich den Stoff mit wenig Wasser und einigen Tropfen Natronlösung erhitzt, so scheidet sich rothes Kupferoxydul ab.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Verfahren, um aus Blut, Milch und ähnlichen thierischen Flüssigkeiten ein klares Filtrat herzustellen. Zu diesem Zweck verwendet W. Zahn*) poröse Thonzellen, wie solche bei constanten Ketten benutzt werden. Die Cylinderöffnung derselben wird mit einer Kautschukkappe, in welcher zwei Glasröhren stecken, verschlossen. Die eine dieser Glasröhren reicht bis auf den Boden der Zelle und wird durch einen Quetschhahn verschlossen, die andere ist kurz und wird mit einer hoch stehenden, mit Wasser gefüllten Flasche durch einen Gummischlauch verbunden, welcher wieder mit einem niedrig stehenden Gefäss durch einen langen Schlauch in Verbindung steht. Die zu filtrirende Substanz giesst man in ein Becherglas und stellt in dieses die hergerichtete Thonzelle. Ist die Verbindung der letzteren mit der oben stehenden Flasche hergestellt, so wird an der unten stehenden gesogen und das Wasser tritt aus dem oben stehenden Gefäss in das untere. Dadurch entsteht in der Thonzelle ein luftverdünnter Raum und die die Zelle umgebende Flüssigkeit wird in dieselbe hineingetrieben. Giesst man in das Becherglas Wasser nach, so kann der Niederschlag, der sich rings an die Thonwand anschlägt, in beliebiger Weise ausgewaschen werden. Soll das Filtrat in der Thonzelle zur Untersuchung verwandt werden, so kann man dasselbe, indem man die zweite Glasröhre als Heber benutzt, auslaufen lassen.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu schwefelammoniumhaltigem Blute. Nachdem Schönbein**) das Wasserstoffsuperoxyd als Reagens auf Blausäure im Blute in Vorschlag gebracht, fand bekanntlich Huizinga,***) dass jede saure Reaction des Blutes

---

*) Schmidt's Jahrbücher d. gesammten Medicin Bd. 149, p. 3.

**) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 394.

***) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 233.

jene Bräunung durch Wasserstoffsuperoxyd veranlasst und letztere mithin allein kein Beweis für die Anwesenheit von Blausäure sei, vielmehr muss diese erst durch die Untersuchung der Reaction und das spectroskopische Verhalten sicher gestellt werden. Schöme*) hat nun gefunden, dass Schwefelammonium und Wasserstoffhyperoxyd diese Bräunung ebenso leicht hervorrufen wie Blausäure, und zwar ist diese Erscheinung der durch Blausäure bewirkten ähnlicher als die durch Säure hervorgerufene, da kein Niederschlag erfolgt, schon kleine Mengen von NH_4S ausreichen und das spectroskopische Verhalten fast dasselbe ist. Setzt man zu verdünntem Blute wenig NH_4S, so bleibt dasselbe seiner Farbe nach unverändert wie bei einem Blausäuregehalt, zeigt jedoch im Spectralapparat einen breiten Streifen zwischen D und E statt der beiden bekannten Blutbänder. Füllt man eine kleine, luftdicht schliessende Kapsel mit diesem Blute vollkommen, so dass nur ein kleines Luftbläschen übrig bleibt, so genügt schon kurzes Schütteln, um die beiden Blutbänder wieder hervorzurufen, ein Beweis wie wenig Sauerstoff hinreichend ist, um die Wirkung des NH_4S aufzuheben. Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd in genügender Menge bewirkt in solchem Blute genau dieselbe Färbung wie in blausäurehaltigem. Bei richtig gewählten Mengenverhältnissen von Blut, Wasser, NH_4S und Wasserstoffhyperoxyd kann man stets dieselbe Farbennüance erhalten wie bei Blausäure. Noch bequemer erkennt man die Uebereinstimmung bei Anwendung zweier prismatischer Absorptionsgefässe, welche verschieden dicke Flüssigkeitsschichten miteinander zu vergleichen gestatten. Untersucht man die Mischung spectroskopisch, so sieht man, genau wie bei der blausäurehaltigen, die beiden Absorptionsbänder des Hämoglobins und bei geringen Graden der Bräunung weiter nichts. Ist die Bräunung jedoch stärker, so dass fast das ganze Spectrum von Violett bis zu D verdunkelt ist, so tritt gerade in der Mitte zwischen C und D ein Absorptions-(Hämatin-)Streifen auf, der bei sehr starker Bräunung $^2/_3$ des Raums zwischen C und D einnimmt. An den beiden Hämoglobinstreifen sieht man, dass das Wasserstoffsuperoxyd die reducirende Wirkung des NH_4S aufhebt. Den Streifen im Roth könnte man für unterscheidend halten, allein auch das blausäurehaltige, durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunte Blut zeigt denselben, wenn auch später und schwächer. Es geht hieraus hervor, dass die Bräunung durch Wasserstoffsuperoxyd auch bei Beachtung der Reaction und des spectrokopischen

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1870, p. 340.

Verhaltens keinen Schluss auf die Anwesenheit bestimmter Stoffe im Blute gestattet, da sicherlich auch noch andere Substanzen aufgefunden werden, welche die besprochene Erscheinung hervorrufen.

Veränderungen des Urins nach dem äusserlichen Gebrauch von Carbolsäure. Die schon früher gemachte Beobachtung, dass nach Theereinreibungen, sowie nach der Behandlung von Wunden etc. dunkelbraune, ja fast schwarze Urine auftreten, wurde von J. A. Waldenström und A. Almén*) bestätigt. Almén beschreibt den Urin als fast schwarz, theerartig aussehend, sauer reagirend, nicht sehr trübe und ohne ungewöhnliches Sediment, eigenthümlich riechend und eiweisshaltig. 400 CC. desselben mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und darauf der Destillation unterworfen, lieferten ein wasserhelles, farbloses, stark nach Carbolsäure riechendes Destillat, welches mit Ammon und später mit Chlorkalk versetzt, sich deutlich und schön blau färbte und ebenso die Fichtenspahn-Reaction gab. Nach dem Schütteln des Destillats mit Aether und Abdunsten des letzteren hinterblieben auf dem Uhrglase ölige Tropfen von starkem Carbolsäuregeruch, welche sich beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure wie Carbolsäure verhielten, obgleich es Almén nicht gelang nach Behandlung mit conc. Schwefelsäure, Neutralisation mit Kreide und Filtriren die schön violette Farbe zu erhalten, welche als Reaction auf Sulfocarbolsäure bekannt ist. Almén weist darauf hin, dass die dunkle Färbung dès Urins nicht nach dem Lassen desselben oder in der Blase entsteht, da mit etwas Carbolsäure versetzter und umgeschüttelter, später aber gegen Luft geschützter Urin, selbst wenn Eintrocknung stattfindet, keine besondere Farbenveränderung erfährt.

Meliturie nach dem Gebrauch von Terpenthin. Almén**) fand bei verschiedenen Patienten, welche Terpenthinemulsionen erhielten, sobald sie etwa 100 Tropfen Ol. Terebin etc. genommen hatten, mit Hülfe der alkalischen Wismuthlösung, deutliche Zuckerreaction im Urin, die nach dem Aussetzen des Mittels schon am folgenden Tage wieder verschwand. Der Urin war frei von Albumin und lieferte bei weiterer Verarbeitung auch mit anderen Reagentien deutliche Zuckerreaction. Nach dem Einnehmen von Copaivabalsam und Cubeben traten die Erscheinungen nicht ein. Directe Versuche lieferten den Beweis, dass Terpenthinöl und Harzsäuren, insbesondere Abiëtinsäure, nicht reducirend auf die alkalische Wismuthlösung wirkten.

*) Neues Jahrbuch d. Pharm. Bd. 34, p. 111.

**) Ebendas. Bd. 34, p. 113.

Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indicans im Urin. Max Jaffé *) benutzt das Verhalten des Chlorkalks sowohl zum qualitativen Nachweis als auch zur quantitativen Bestimmung des Indicans im Urin. Versetzt man eine farblose oder nur schwach gelb gefärbte Indicanlösung mit etwa einem gleichen Volumen reiner Salzsäure und fügt darauf vorsichtig einige Tropfen Chlorkalklösung unter Umschütteln hinzu, so färbt sich das Gemisch augenblicklich intensiv blau, trübt sich durch ausgeschiedenen Indigo, und nach wenigen Minuten schon sieht man denselben zu Flocken vereinigt, die sich in einigen Stunden vollständig absetzen. Ebenso schön fällt die Reaction aus, wenn die Indicanlösung unrein ist, ja, indicanreicher Harn, wie z. B. Pferdeharn, gibt ohne jede Vorbereitung eine ebenso schnelle und vollständige Ausscheidung des blauen Pigments wie reine Lösungen des Indicans. Wie auch der Niederschlag in den gefärbten Flüssigkeiten erschienen war, filtrirt man nach einigen Minuten, so bleibt stets auf dem Filter rein blauer Indigo. Menschlicher Harn wird nur sehr selten blau oder grün, meistens zeigt er nach dem Chlorkalkzusatz eine rothe oder violette Nüance, gleichwohl aber hinterlässt eine solche Probe nach dem Filtriren einen deutlich blauen Anflug auf dem Papier. Jaffé nimmt von der auf Indican zu prüfenden Flüssigkeit, z. B. Urin, 10 CC., fügt das gleiche Volum Salzsäure und aus einer Pipette mit feiner Spitze zunächst einen Tropfen einer gesättigten Chlorkalklösung hinzu, welchem einige weitere Tropfen folgen, sobald die Flüssigkeit sich als indicanreich erweist. So gibt Pferdeharn unter diesen Versuchsbedingungen nicht selten nach 20—30 facher, normaler Menschenharn manchmal nach 3—5 facher Verdünnung noch eine deutliche Indicanreaction. Als Grenze der Reaction bezeichnet Jaffé eine eben noch wahrnehmbare Blaufärbung bei 10 CC. Flüssigkeit mit gleichem Volum Salzsäure und 1 Tropfen Chlorkalklösung. Versuche haben gezeigt, dass diese Grenze der Verdünnung in reinen Indicanlösungen weit früher eintritt als in unreinen, dass also die Empfindlichkeit der Reaction durch Verunreinigungen geradezu gesteigert wird, was für die praktische Verwerthung der Probe natürlich äusserst günstig ist. So gibt menschlicher Harn noch eine deutliche Indicanreaction, wenn er etwa 0,4 Mgrm. in 100 CC. enthält. — Die Ausscheidung des Indigo's erfolgt nach diesem Verfahren fast momentan in amorphen Flocken, krystallinische Membrane an der Oberfläche der Flüssigkeiten beweisen nach Jaffé's Versuchen immer, dass die Ausscheidung des Indigo's eine

*) Archiv f. d. g. Physiologie Bd. 3, p. 448.

unvollständige, die zugefügte Chlormenge eine ungenügende war. Auf dem Filter gesammelt bildet der flockige Farbstoff eine schön dunkelblaue Masse, die aber keineswegs frei von Verunreinigung ist, welche durch Waschen mit kaltem und heissem Wasser, sowie durch Behandlung mit heissem verdünntem Ammon bis auf einen Rückhalt an Indigroth, welches durch Alkohol entzogen werden kann, beseitigt werden. Zuweilen ereignet es sich, dass beim Behandeln mit Ammon das Filtrat tief blau gefärbt durch das Filter geht. Um den so entstehenden Verlust zu beseitigen, entfernt man durch lange fortgesetztes Erhitzen aus dem Filtrat den Ammonüberschuss, lässt völlig erkalten, filtrirt zurück und wiederholt das Filtriren so oft, als dadurch noch Zunahme der Entfärbung erreicht wird; alsdann wird einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, das Filter getrocknet und nun nochmals — was jetzt ohne Verlust geschehen kann — mit Ammon und heissem Wasser gereinigt.

Ermittelung des Indigogehalts reiner Indicanlösungen. Jaffé hat durch eine grosse Reihe von Versuchen gefunden, dass die Gefahr beim Chlorzusatz nicht in dem zu viel, sondern in dem zu wenig liegt. Wenn derselbe ein gewisses, für jeden Fall besonders zu ermittelndes, Minimum nicht erreicht, so wird stets ein erheblicher Ausfall an Indigo beobachtet. Dagegen haben Ueberschreitungen des gerade ausreichenden Chlormaasses selbst um das Doppelte bis Dreifache keine nennenswerthe Verluste zur Folge. Es handelt sich also bei jeder Indigobestimmung vor allen Dingen darum, jenes Minimum richtig zu treffen. Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen blieb der Verf. bei einem Verfahren stehen, welches darauf beruht, dass die gesuchte Chlormenge im umgekehrten Verhältniss steht zu dem Grade der Reinheit des Indicans und dass die Empfindlickeit der Indicanreaction wächst mit der Menge der Verunreinigungen, derart, dass bei gleichem Gehalt an Indican die unreinere Lösung weit stärker verdünnt werden kann, bis die Grenze der Reaction erreicht ist, als die reine. Es hat sich nun durch viele Versuche herausgestellt, dass die Anzahl der Verdünnungsvolumina, welche einer Indicanlösung bis zum Eintritt der Grenzreaction zugeführt werden können, ungefähr das Doppelte beträgt von derjenigen Tropfenzahl der Chlorkalklösung, welche für 10 CC. des Indicans das Maximum der Indigoausbeute anzeigt. Gesetzt also: eine Indigolösung gibt bei 10facher Verdünnung mit Wasser die letzte eben noch sichtbare Blaufärbung, so sind zu ihrer vollständigen Zersetzung etwa 5 Tropfen Chlorkalklösung auf 10 CC. erforderlich; bei 20facher Verdünnung 10 Tropfen, bei 30facher 15 etc.

wieder angesäuert und zur Krystallisation concentrirt. Nach einigem Stehen wird der Syrup von dem Krystallkuchen getrennt und mit dem 4fachen Volum 95proc. Alkohols oder dem 5fachen 90proc. in einer Flasche geschüttelt. Es entsteht ein voluminöser schmieriger Niederschlag von kryptophansaurem Kalk, welcher wiederholt mit Alkohol gewaschen wird. Zur Reinigung löst man das rohe Kalksalz in Wasser und vermischt die Lösung mit einem grossen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von Bleizucker. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit dem 5—6fachen Volum starken Alkohols, wodurch weisses neutrales kryptophansaures Bleioxyd gefällt wird. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit Alkohol, darauf mit wenig Wasser und zuletzt mit Aether gewaschen, im Vacuum getrocknet und endlich mit der genügenden Menge von Schwefelsäure zersetzt. Zur weiteren Reinigung wird die Säure mit Barytwasser gesättigt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt, der kryptophansaure Baryt durch Alkohol gefällt, wieder in Wasser gelöst und abermals mit essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuss gefällt. Das jetzt resultirende Filtrat gibt auf Zusatz von Alkohol reines, weisses, neutrales kryptophansaures Bleioxyd. Der durch Bleizucker bewirkte Niederschlag dagegen ist basisches Salz und kann zur Gewinnung der freien Säure ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt werden. — Man kann zur Reinigung auch essigsaures Kupferoxyd anwenden. Zu diesem Zweck fällt man die Lösung des rohen kryptophansauren Kalks mit überschüssiger essigsaurer Kupferoxydlösung, filtrirt von dem schmutzig grünen Niederschlag ab und fällt das grünlich blau gefärbte Filtrat mit 5—6 Volum Alkohol von 95 Proc. Der grünblaue flockige Niederschlag, welcher, so lange er feucht ist, sich in Wasser löst, wird mit Alkohol gewaschen und darauf im Vacuum getrocknet. Zur Gewinnung der freien Säure wird das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Auch ohne Anwendung von Wärme lässt sich die Kryptophansäure aus dem frischen Harn gewinnen. Letzterer wird zu diesem Zwecke vorsichtig mit Bleizuckerlösung (40 CC., kalt gesättigt auf 1 Liter Urin) gefällt, der Niederschlag beseitigt und aus dem Filtrat durch weiteren Zusatz von Bleizucker und Ammon die Kryptophansäure gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und mit Schwefelsäure genau zersetzt, wobei eine dunkelgelbe Lösung resultirt, die neben Urochrom (kenntlich an seinem Absorptionsband im Blau des Spectrums) die Kryptophansäure enthält. Die Reinigung geschieht mit Baryt etc., wie oben angegeben.

Die Kryptophansäure ist amorph, gummiartig durchscheinend, löslich in Wasser, weniger in Alkohol, am wenigsten in Aether. Sie gibt Niederschläge mit vielen Salzen, ihre Salze werden vollständiger von Metallsalzen gefällt. Der Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ist weiss und voluminös; derselbe wird stets als eine Beimischung der Verbindung von Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Harnstoff bei der Harnstoffbestimmung nach Liebig gefällt und bedarf daher diese Methode eine Correctur für die Kryptophansäure. Die Niederschläge mit Uran-

und Eisenoxydsalzen, welche stets bei den bekannten Phosphorsäuretitrirungen im Harn gebildet werden, sollen auch die Resultate dieser Bestimmungen fraglich machen. In alkalischen Kupferlösungen bildet die Kryptophansäure beim Kochen Oxydul; diese Reaction erklärt nach Thudichum wahrscheinlich viele Angaben über sogen. Zucker im Harn, einschliesslich dessen, welcher von angeblichem Indican, oder Uriom, oder Urianin (Schunk) herrühren soll und ebenso die Reactionen des Alcaptons Boecker's. Auch ist es die Kryptophansäure, an welcher jene sonderbare Reaction sich ausführt, welche menschlicher Harn mit Jodtinktur gibt und die vor einigen Jahren Gegenstand einer lebhaften Debatte in Frankreich (und Deutschland N.) war. Sie bildet die Hauptmasse der sogen Extractivstoffe und ist nach Thudichum ein Körper von grossem chemischen Interesse, physiologischer Bedeutung und pathologischer Wichtigkeit.

Unreine, stark alkalische Lösungen von Kryptophansäure absorbiren Sauerstoff; die sehr reinen Salze nehmen keinen Sauerstoff auf.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, das Natronsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt.

Kryptophansaures Bleioxyd $C_5H_7PbNO_5$. Erhalten wie oben angegeben. Das Salz mit 1 At. Hydratwasser enthält 53,63 Proc. Pb, das wasserfreie dagegen 56,25 Proc. Pb.

Viele kryptophansaure Salze verbinden sich mit Alkohol und bilden Alkoholate nach Art der Hydrate. Das Kalk- und Barytsalz verlieren ihren Alkohol in mässiger Wärme, etwa bei 70° C., besonders wenn Wasser zugegen ist, aber das Kupfersalz hält ihn bei 110° C. zurück und hat alsdann die Formel $2(C_5H_7CuNO_5) + C_2H_6O$. — Verf. beschreibt alsdann die Salze mit Magnesium, Calcium, Baryum, Cobalt und Silber, alle sind amorph. Aus seinen mit den berechneten Formeln nicht sehr gut stimmenden Analysen zieht Verf. den Schluss, dass die Kryptophansäure 4basisch sei und ihr wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{18}N_2O_{10}$ zukomme.

Das Fleisch, das Blut und viele Organe des menschlichen Körpers enthalten Säuren, die viele Eigenschaften mit der Kryptophansäure gemein haben, allein damit nicht identisch sind. Dieselben sind nach dem Verf. wahrscheinlich physiologische Vorläufer dieser lange verborgenen und scheinbar so schwierig zu behandelnden Substanz.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Arsenikgehalt des Staubes einer Druckstube. Bolley*) hat den Staub in einer Stube gesammelt, in welcher durch Handdruck Anilin-

*) Aus Schweizer. polyt. Zeitschr., durch Zeitschr. des österr. Apotheker-Vereins Bd. 8, p. 550.

farben mit arsensaurem Natron und essigsaurer Thonerde aufgedruckt wurden. Der Staub zeigte sich zusammengesetzt aus Trümmern von Wolle- und Baumwollfäserchen, Steinchen, Farberesten, Stärkekleisterkrusten etc. etc. Beim Uebergiessen mit Salzsäure wurde eine rothe Flüssigkeit erhalten, in welcher nach dem Filtriren und Kochen unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali die organischen Beimischungen zerstört wurden. Einige Tropfen dieser Flüssigkeit lieferten in einem Marsh'schen Apparat unverkennbare Arsenflecken in ziemlicher Menge.

Ueber die Dusart'sche Phosphorreaction. J. Dalmon*) lässt den Wasserstoffstrom durch die phosphorhaltigen organischen Massen streichen und entzündet das Gas an einer rechtwinklig gebogenen, entsprechend ausgezogenen Glasröhre. Schiebt man nach Art der chemischen Harmonika über die Flamme eine hinlänglich lange, aber enge Glasröhre, so zieht sich erstere zusammen und erscheint ihrer ganzen Ausdehnung nach grün. In Folge der kleinen Detonationen, durch welche die Luftsäule in der Röhre in Schwingungen geräth, bilden sich phosphorescirende Lichtwellen; beim weiteren Niederdrücken der Röhre wird die Flamme mehr und mehr zusammengedrückt, wobei sie sich dunkelblau färbt. Zieht man in diesem Moment die Glasröhre langsam zurück, so bildet sich oft, sobald sie die Flamme schneidet, ein prachtvoll smaragd grüner Flammenring, welcher die Röhre mit mehr oder weniger Geschwindigkeit durchläuft. Hat man die Röhre im Innern mit etwas Wasser befeuchtet, so gibt dieses, mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft, einen braunen bald schwarz werdenden Niederschlag von Silber und Phosphorsilber. — Ich kann die Angaben Dalmon's bestätigen. In angegebener Weise ausgeführt ist die Erscheinung brillant, auch hat man keine Platinspitze nöthig, da in der engen Glasröhre der phosphorhaltige Wasserstoff aus der Glasspitze mit prachtvoll grünem Lichte brennt. Die fragliche Glasröhre muss jedoch ungleich enger sein als diejenigen, welche man zur chemischen Harmonika verwendet; ein Ton wird bei dem Versuch nicht gehört. Ich füge noch hinzu, dass der entweichende phosphorhaltige Wasserstoff, unangezündet, in einem dunkeln Raum das schönste Phosphoresciren zeigt, eine Erscheinung, die an sich schon ebenso wie bei dem Mitscherlich'schen Versuch die Gegenwart des Phosphors beweist. (N.)

---

*) Journ. de Chimie médicale 1870, Mars, p. 123.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger. *)

Von

Dr. R. Fresenius, Dr. C. Neubauer und **Dr. E. Luck.**

Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

Zur leichteren Uebersicht bringen wir den Gegenstand in mehrere Abtheilungen und besprechen

a. die Methoden der Phosphorsäurebestimmung im Allgemeinen,

b. die Analyse der Phosphorite, und anhangsweise die Bestimmung der Phosphorsäure in Knochenmehl und Guano,

c. die Analyse der Superphosphate.

Dabei kommen natürlich auch die Methoden, um die unlöslichen phosphorsauren Verbindungen in geeignete Lösungen zu bringen und die Vorschläge, welche gemacht wurden, um die sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure in den Superphosphaten von der unaufgeschlossenen zu trennen und zu bestimmen, eingehend in Betracht.

---

*) Durch eine gemeinschaftliche Zuschrift von 7 der bedeutendsten Fabriken künstlicher Dünger in Mittel- und Süddeutschland wurde ich im Juni 1870 aufgefordert, ein Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger auszuarbeiten. Der Aufforderung lag die Absicht zu Grunde, den Unannehmlichkeiten vorzubeugen, welche den Düngerfabriken daraus erwachsen, dass die Analysen der meisten landwirthschaftlichen Versuchsstationen unter einander nicht übereinstimmen, weil die Methoden nicht gleichwerthig sind, welche in den verschiedenen Stationen angewandt werden. Da die umfangreiche Aufgabe sehr viel Arbeit machte, so bat ich die Herren Professor Dr. Neubauer und Dr. E. Luck um ihre Mitwirkung. Das Resultat unserer gemeinschaftlichen Arbeit ist, soweit es die phosphorsäurehaltigen Düngemittel betrifft, in obiger Abhandlung niedergelegt. R. F.

a. Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure im Allgemeinen.

1) Gewichtsanalytische Methoden.

Ist die Basis, mit welcher die Phosphorsäure verbunden, ein Alkali, und verbieten andere vorhandene Säuren die Fällung als phosphorsaure Ammonmagnesia nicht, so ist die Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia immerhin die genaueste und empfehlenswertheste, wobei allerdings nicht genug hervorgehoben werden kann, dass die ganze Bestimmung, von Anfang bis zu Ende, mit der grössten Vorsicht ausgeführt werden muss. Namentlich gilt diess in Bezug auf die richtige Ausfällung, auf das Glühen des Niederschlags und eventuelle Anwendung von Salpetersäure oder salpetersaurem Ammon, um den geglühten Niederschlag weiss zu glühen. Es muss in diesem letzten Falle anfangs die Temperatur nur sehr langsam gesteigert werden, weil man sonst leicht durch Verstäubung etwas verliert. Vergl. auch die Abh. von Kissel, diese Zeitschr. Bd. 8, pag. 64.

Die gewichtsanalytischen Methoden, welche eine Ausfällung aus saurer Lösung gestatten und welche daher in Anwendung kommen müssen, wenn die Phosphorsäure an schwere Metalloxyde, Erden oder alkalische Erden gebunden ist, sind bekanntlich sehr zahlreich und können gesondert werden in solche, bei denen die Ausfällung aus Flüssigkeiten stattfindet, welche freie Salpetersäure enthalten, und solche, bei denen sie ausgeführt wird bei Gegenwart von freier Essigsäure und gleichzeitigem Ausschluss freier Mineralsäuren.

Zu den erstgenannten gehört die Abscheidung durch Molybdänlösung, durch Wismuth, Blei, Zinn, — zu den letzteren die Fällung durch essigsaures Uranoxyd und durch essigsaures Eisenoxyd.

Obenan steht vor allen das auf die Anwendung der salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon gegründete Verfahren von Sonnenschein, die Molybdän-Methode. — Es wird hierdurch, wenn genau und vorsichtig operirt wird, alle Phosphorsäure ohne Verlust und Verunreinigung im Niederschlag erhalten, und kann dieselbe nach Auflösung in Ammon als Magnesianiederschlag bestimmt werden. Wir empfehlen jedoch hier nochmals, die im 6. Bande, pag. 403 etc. dieser Zeitschr. gegebenen Regeln genau einzuhalten, mit Ausnahme der dort empfohlenen Correction für die geringe Löslichkeit der phosphorsauren Ammonmagnesia, weil diese in Folge der neuesten Arbeiten über die Löslichkeit des Doppelsalzes nicht als geboten erscheint. Namentlich ist darauf zu

sehen, dass bei dem Zusatze der Magnesiamixtur die Flüssigkeit durch vorherigen Salzsäurezusatz soweit von dem Ammonüberschuss befreit ist, dass bei Zusatz der Magnesiamixtur die Fällung zuerst kaum oder nur schwach entsteht und erst bei allmählichem Einträpfeln von verdünntem Ammon mit krystallinisch pulveriger Beschaffenheit erhalten wird.

Die hierdurch erhaltenen Resultate lassen bezüglich der Richtigkeit nichts zu wünschen übrig, dagegen wird der Methode der Vorwurf der Unbequemlichkeit und allzulangen Zeitdauer gemacht.

Man suchte daher durch Verwerthung der Unlöslichkeit des phosphorsauren Wismuth-, Blei- und Zinn-Oxyds oder des phosphorsauren Quecksilberoxyduls zum Ziele zu gelangen.

Die Wismuth-Methode, zuerst von Chancel, später auch von Andern vorgeschlagen und von Birnbaum und Chojnacki in der Art modificirt, dass — wegen der Verunreinigung des phosphorsauren Wismuthoxyds durch kleine Mengen basisch salpetersauren Salzes — der Niederschlag durch Schwefelammonium zersetzt und das phosphorsaure Ammon durch Magnesiamixtur gefällt wird, liefert zwar ein gutes Resultat, wenn die Phosphorsäure nur an Alkalien oder alkalische Erden gebunden ist, dagegen ein viel weniger gutes, wenn gleichzeitig Eisenoxyd oder Thonerde vorhanden ist.

Es wurden z. B. von 0,5082 Grm. krystallisirtem phosphorsaurem Natron erhalten 0,1578 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, während 0,1575 Grm. hätten erhalten werden müssen, — dagegen wurden bei der Analyse eines stark eisenhaltigen Phosphorits, der bei der Molybdänmethode 27,49 Proc. Phosphorsäure gab, — unter Anwendung der Wismuthmethode von Birnbaum etc. nur 26,74 und 26,66 Proc. erhalten. Es ist hierbei zu bemerken, dass aus der sauren Flüssigkeit, welche von dem phosphorsauren Wismuthoxyde abfiltrirt wurde, — nach Entfernung des Wismuthoxyds durch Schwefelwasserstoff — durch Molybdänlösung noch 0,22 Proc. Phosphorsäure gefällt werden konnten.

Ausserdem blieben in dem Schwefelwismuth noch kleine Mengen Phosphorsäure.

Ganz ähnliche Resultate erhielten andere Chemiker, namentlich O. Baeber u. Girard. — Ersterer z. B. aus phosphorsaurem Natron, dem etwas salpetersaures Eisenoxyd zugesetzt war, anstatt 25,29 Proc. nur 22,29 und 24,84 Proc. Phosphorsäure. Es war der Wismuthniederschlag stets eisenhaltig, während das Filtrat noch Phosphorsäure enthielt, und es muss demnach zur Erklärung dieser Erscheinungen angenommen werden,

dass die Zersetzung zwischen salpetersaurem Wismuthoxyd und phosphorsaurem Eisenoxyd nur eine partielle ist. — Ganz Aehnliches kann in Bezug auf die etwa vorhandene Thonerde gesagt werden, und es ist daher die Wismuthmethode unanwendbar, wenn genaue Resultate bei der Analyse eisenreicher Phosphorite erhalten werden sollen.

Abgesehen davon, bietet aber die Wismuthmethode vom Standpunkt der Zeitersparung und der Bequemlichkeit wenig Vortheile gegenüber der Molybdänmethode dar, weil man ganz die gleiche Anzahl von Operationen zu machen hat, wie bei letzterer, wenigstens dann, wenn nach Birnbaum's etc. Modification gearbeitet wird. Der einzige Unterschied besteht darin, dass der Wismuthniederschlag nach kürzerer Zeit abfiltrirt werden kann als der Molybdänniederschlag. Da die Zahlen, welche nach der Wismuthmethode erhalten werden, bedeutend von der Wahrheit abweichen können, so darf offenbar der kleinen Zeitersparniss die Richtigkeit der Analyse nicht zum Opfer gebracht werden.

Auch die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mittelst essigsauren Urans liefert nur gute Resultate, wenn die zu bestimmende Phosphorsäure an Alkalien oder alkalische Erden gebunden ist. Es wurden z. B. von 0,5082 Grm. phosphorsaurem Natron, worin 0,1008 Grm. Phosphorsäure, wiedergefunden 0,1000 Grm. Dagegen tritt dieses günstige Resultat, wie allgemein bekannt, nicht ein bei Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde; denn in diesem Falle werden die Verbindungen des Eisenoxyds und der Thonerde mit Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd nur unvollständig zersetzt und mengen sich theilweise dem Uranniederschlag bei. Will man aber diese Fehlerquelle dadurch vermeiden, dass man zunächst alle an Eisenoxyd und Thonerde gebundene Phosphorsäure mittelst überschüssigen essigsauren Natrons und Essigsäure abscheidet, so würde ein ganz genaues Resultat erst dann erwartet werden dürfen, wenn man in dem gewogenen Niederschlag nochmals das Eisenoxyd und die Thonerde bestimmte, um im Stande zu sein, die Phosphorsäure richtig berechnen zu können. Namentlich gilt das eben Gesagte für den Fall, wenn viel Eisen und Thonerde vorhanden, also wenn bei der Analyse von Phosphoriten Salzsäure als Lösungsmittel angewendet wird, weil dann dieselben vollständig, beziehungsweise reichlich in Lösung gehen. Ein Phosphorit z. B., der nach der Molybdänmethode 27,49 Proc. Phosphorsäure gab und der ausserdem 8,17 Proc. Eisenoxyd enthielt, lieferte nach diesem Verfahren:

	a.		b.	
Phosphorsäure aus dem Niederschlag des phosphorsauren Eisenoxyds u. der phosphorsauren Thonerde .	10,81	und	11,09	Proc.
Phosphorsäure aus phosphorsaurem Uranoxyd	15,44	«	15,39	«
Zusammen .	26,25	und	26,48	Proc.
im Mittel	26,36 Proc.			

Es wurden daher 1,13 Proc. zu wenig gefunden, und es kann dieser Verlust nur auf Rechnung der unreinen Beschaffenheit des phosphorsauren Eisenoxydniederschlags geschrieben werden, da er als reines phosphorsaures Eisenoxyd in Rechnung genommen wurde, wohl aber noch Thonerde und möglicherweise auch etwas phosphorsauren Kalk enthielt. Es liegt auf der Hand, dass die gewichtsanalytische Uranmethode, wenn man diesem Umstande in vorhin angedeuteter Weise Rechnung tragen wollte, mühevoller und zeitraubender als die Molybdänmethode werden würde.

Denselben störenden Einfluss übt, wie bei den beiden letzteren Methoden, so auch bei den vorgeschlagenen zahllosen anderen Methoden der Phosphorsäurebestimmung ein Gehalt der Lösung an Eisenoxyd und Thonerde aus. So fällt bei der Ausfällung der Phosphorsäure mit Bleioxyd- oder Quecksilberoxydulsalz, oder mit metallischem Zinn oder Quecksilber, der Niederschlag immer unrein, d. h. mit einem Gehalte an Eisenoxyd und Thonerde nieder; wollte man aber diese erst abscheiden, so verlören die genannten Methoden jeden Vortheil.

Es bleibt noch die Erwähnung der Mittel übrig, die man anwendet, um aus einer salzsauren Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur ausfällen zu können, und welche daher bei den meisten der erwähnten Methoden zur Anwendung kommen müssen, wenn grössere Genauigkeit angestrebt wird. — Man schreibt vor, die salzsaure Lösung des betreffenden Niederschlages mit Weinsäure oder Citronensäure und dann mit Ammon zu versetzen und nun die klare Flüssigkeit mit Magnesiamixtur zu fällen. Leider fallen die Resultate auch hier nicht ganz befriedigend aus, weil zunächst mit der phosphorsauren Ammonmagnesia leicht basisch weinsaure oder citronensaure Magnesia sich abscheidet und weil geringe Mengen phosphorsaurer Ammon-Magnesia in der viel weinsaures oder

citronensaures Ammon enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleiben. Der erstere Umstand hat manche Chemiker veranlasst, den so erhaltenen Niederschlag gar nicht zu wägen, sondern mit Uran zu titriren, aber auch in diesem Falle bleibt noch die zweite Fehlerquelle übrig.

2) Maassanalytische Methoden.

Dieselben beruhen alle auf der Anwendung von essigsaurem Uranoxyd zur Titrirung und des gelben Blutlaugensalzes als Indicator.

Glatt und richtig verläuft jedoch die Titrirung nach dem seitherigen Verfahren nur dann, wenn die Phosphorsäure an Alkalien oder Magnesia gebunden ist, dagegen bringt die Anwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde und auch von Kalk Schwierigkeiten mit sich, welche zu ihrer Ueberwindung besondere Modificationen des Verfahrens erheischen.

Während also im ersteren Falle die Resultate vollkommen genügend sind, und die Analyse bald beendet ist, findet man im zweiten Falle gewöhnlich zu wenig, selten zu viel Phosphorsäure.

Das Verfahren, welches bei Anwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk zur Phosphorsäuretitrirung angewendet wird, ist beim Beginn in der Art verschieden, als entweder sämmtliches Eisenoxyd sammt Thonerde mit einem äquivalenten Theil Phosphorsäure durch überschüssiges essigsaures Natron oder durch Zusatz von Natron oder Kali bis zur alkalischen und dann von Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, mit oder ohne gleichzeitige Erwärmung abgeschieden und gewogen, und in dem Filtrate die übrige Phosphorsäure durch Uran titrirt wird, — oder aber, dass man durch zugesetzte Citronensäure das Niederfallen des phosphorsauren Eisenoxyds etc. zu verhindern sucht. Dieses letztere wird allerdings auch erreicht, wenn der Zusatz ein genügender war, aber die Citronensäure übt ausserdem verschiedene Wirkungen aus, die nichts weniger als förderlich für die Richtigkeit der Analyse sind. — Zu ihrem Verständniss machen wir nur darauf aufmerksam, dass, wenn man in einem Probierröhrchen durch Zusatz von einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu sehr verdünnter Uranlösung die bekannte rothbraune Färbung, die als Endreaction dient, hervorgebracht hat, und man nun einige wenige Tropfen einer Lösung von citronensaurem Ammon zusetzt, nach kurzer Frist ein Verschwinden der Färbung beobachtet wird, und dass nachher eine ziemlich beträchtliche Menge von Uranlösung zugesetzt werden muss, um die Reaction wieder zu erzeugen. Demnach wird die Gegenwart von citronensaurem Ammon in einer durch Uran zu titriren-

den Flüssigkeit in der Art wirken, dass bis zum Eintreten der Reaction mehr Uran gebraucht wird, als der vorhandenen Phosphorsäure entspricht, dass also zu viel Phosphorsäure gefunden wird.

Die umgekehrte Wirkung bringen jedoch stärkere Säuren und somit auch Citronensäure hervor, wenn dieselben — wie es eben in einer durch Essigsäure sauren Flüssigkeit gar nicht zu vermeiden ist — in freiem Zustande vorhanden sind, und zwar deshalb, weil sie phosphorsaures Uranoxyd lösen und somit eine Reaction auf Ferrocyankalium stattfinden kann, ohne dass essigsaures Uranoxyd in wirklichem Ueberschuss vorhanden ist.

Es geht hieraus hervor, dass zugesetzte Citronensäure eine verschiedene Wirkung ausübt, je nachdem sie ganz an Ammon gebunden oder in freiem Zustande in der Flüssigkeit ist. Ist freie Citronensäure neben citronensaurem Ammon vorhanden — und es hängt dieses und das gegenseitige Verhältniss beider von der Menge des vorhandenen Ammons und der zugesetzten Essigsäure ab — so werden beide Wirkungen sich zum Theil aufheben können und das Resultat dadurch ein scheinbar richtiges werden.

Es bleibt nun noch übrig, von den oben kurz berührten Erscheinungen zu sprechen, welche bei Gegenwart von Kalk eintreten können.

Wenn man bei der Analyse eines eisenhaltigen Phosphorits, durch essigsaures Natron oder durch Natron und Essigsäure, das phosphorsaure Eisenoxyd kalt abgeschieden und filtrirt hat, so wird man finden, dass sich beim Erwärmen das klare Filtrat meistens wieder von Neuem trübt. Manche Chemiker waren geneigt, diese zweite Trübung ebenfalls für phosphorsaures Eisenoxyd oder phosphorsaure Thonerde zu halten und schrieben daher von vorn herein vor, die Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds durch Wärme zu unterstützen und erst nach dem Erwärmen abzufiltriren. — Aber dieser zweite, beim Erwärmen eintretende Niederschlag ist grösstentheils phosphorsaurer Kalk, welcher sich unter diesen Umständen unlöslich abscheidet. In der That kann man dieselbe Erscheinung beobachten, wenn man reinen, frisch gefällten phosphorsauren Kalk in Essigsäure löst, mit Wasser verdünnt und nun erhitzt. Auch in diesem Falle findet eine Trübung, eine Abscheidung von unlöslichem phosphorsaurem Kalk statt, und nur durch sehr starke Verdünnung mit Wasser und Zusatz von viel Essigsäure kann sie vermieden werden. Dieselben Erscheinungen wiederholen sich nun unter der Hand des Chemikers, wenn er die Lösung eines Phosphorits mit Uran titrirt und zwar in um so höherem Grade, je länger die Titrirung dauert. Es ent-

geht alsdann der abgeschiedene phosphorsaure Kalk der Zersetzung mit essigsaurem Uranoxyd und das Resultat davon ist, dass zu wenig Phosphorsäure gefunden wird.

In der That haben viele Chemiker die Thatsache, dass die Urantitrirung der Phosphorite ungenaue, beziehungsweise zu niedrige Resultate gibt, bestätigt, und die bei Besprechung der Phosphoritanalyse angeführten Versuche werden dieselbe Thatsache zur Anschauung bringen. Wenn hier und da ein anscheinend günstiges Resultat erzielt wurde, so dürfte das nur darin seine Erklärung finden, dass die vorhandenen Fehlerquellen in verschiedenem Sinn sich geltend machten, dass z. B. die Differenz, welche citronensaures Ammon bewirkte, durch die Differenz, welche die theilweise Abscheidung des phosphorsauren Kalks beim Erhitzen entstehen liess, bis zu einem gewissen Grade ausgeglichen wurde.

Wenn wir nun zum Schluss die verschiedenen, bis heute angewandten Bestimmungsweisen nochmals überblicken, so müssen wir hervorheben, dass von allen Verfahrungsarten nur die Molybdänmethode eine ganz allgemeine Anwendung finden kann und völlig genaue Resultate liefert, und daher als wissenschaftliche Methode in erste Linie gestellt werden darf. Alle anderen genannten Methoden, seien sie gewichts- oder maassanalytisch, werden bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde entweder ungenau oder umständlich.

b) Specielle Analyse der Phosphorite.

Methode der Auflösung.

Von den gebräuchlichen Säuren sind Chlorwasserstoff, Salpetersäure und Schwefelsäure in Vorschlag und Anwendung gekommen.

Concentrirte kochende Salzsäure löst die phosphorsauren Verbindungen der Phosphorite vollständig auf und, im Falle die Substanz sehr fein gepulvert war, ist in dem ungelösten weissen Rückstand keine Phosphorsäure mehr enthalten. Zugleich geht aber auch alles vorhandene Eisenoxyd und viel Thonerde in Lösung, und deshalb ist die Anwendung von Salzsäure als Lösungsmittel in den Fällen nicht räthlich, wo bei den später vorzunehmenden Operationen grössere Mengen Eisenoxyd und Thonerde störend sein können.

Kochende, verdünnte oder concentrirte Salpetersäure löst die Phosphorite nicht ganz so vollständig auf. Der Rückstand enthält noch merkliche Mengen von Phosphorsäure, namentlich wenn der Phosphorit nicht äusserst fein gerieben war. Dagegen bleibt der grössere Theil des

Eisenoxyds ungelöst. — Dieses Lösungsmittel ist daher trotz der Versicherung von Birnbaum und Chojnacki nicht anwendbar, wenn eine genaue Analyse beabsichtigt wird.

Verdünnte, 5 proc. Schwefelsäure nach dem von Graham angegebenen Verfahren angewendet (auch von Graeser in dieser Zeitschrift Band IX. pag. 355 empfohlen), liefert eine Lösung, welche verhältnissmässig nur sehr wenig Eisen enthält, und im Rückstand findet sich bei exactem Arbeiten nur etwa 0,1 Proc. Phosphorsäure. Nur dann, wenn der Phosphorit nicht fein genug gerieben war und beim Anrühren mit der Säure sich Gypsknöllchen gebildet haben, ist die Aufschliessung eine weniger vollkommene.

Es geht aus Vorstehendem hervor, dass man als Lösungsmittel dann mit Vortheil Salzsäure anwenden kann, wenn das Gelöstwerden des Eisens nichts schadet, wie z. B. bei der Molybdänmethode, — dagegen die Anwendung des Graham'schen Auflösungsverfahrens überall da anzurathen ist, wo man von Anfang an die Auflösung grösserer Mengen von Eisenoxyd und Thonerde vermeiden will, und wo es auf absolute Schärfe der Resultate nicht ankommt.

Methode der Analyse.

Was nun die specielle Analyse der Phosphorite betrifft, so ergibt sich, wenn man das ins Auge fasst, was oben über die allgemeinen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk gesagt wurde, dass von allen die Molybdänmethode die genauesten Resultate geben muss. Die Methode mit salpetersaurem Wismuthoxyd, ferner die gewichtsanalytische Uranmethode und fast alle anderen oben erwähnten Gewichtsmethoden liefern nur annähernde Werthe, und sind dabei noch, wenn man den Versuch macht, die Fehlerquellen zu corrigiren, ebenso umständlich, ja noch umständlicher als die normale Molybdänmethode.

Für das Bedürfniss des Handels und der Industrie macht sich aber vor allen Dingen die Forderung der Bequemlichkeit und schnellen Ausführbarkeit geltend. Man war deshalb vielfach bemüht, durch Maassanalyse dieses Ziel zu erreichen, und noch heute werden mit Recht immer wieder neue Anstrengungen in dieser Richtung gemacht, so dass eine gute Methode der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure in den Phosphoriten als ein Cardinalpunkt der uns gestellten Aufgabe erscheint.

Die Schwierigkeiten, die sich dabei herausstellen, die Mittel, welche zu deren Beseitigung vorgeschlagen worden, sowie die Fehlerquellen,

welche wiederum durch diese Mittel entstehen, — sind oben bei Besprechung der Phosphorsäurebestimmung durch Urantitrirung schon erwähnt worden, und es müssen zur Ergänzung nur noch verschiedene Abänderungen der Methode zur Besprechung gelangen, die darauf hinzielen, durch passende Operationen vor und bei der Titrirung den Erfolg derselben zu sichern.

Zur Prüfung dieser Methoden, sowie anderer in die Praxis übergegangener Vorschläge, wurden nachstehende Versuche angestellt. Es wird vorausgeschickt, dass der zu den Versuchen verwendete Phosphorit nach der Molybdänmethode 32 Proc. Phosphorsäure und ziemlich viel Eisenoxyd enthielt.

Versuche mit salzsaurer Lösung.

I. Versuch. Der Phosphorit wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt, durch Ammon der phosphorsaure Kalk soweit möglich gefällt, filtrirt und im Filtrat durch Magnesiamixtur die noch weiter vorhandene, vorzugsweise an Eisenoxyd und Thonerde gebundene, Phosphorsäure gefällt. Beide Niederschläge, der phosphorsaure Kalk, sowie die phosphorsaure Ammon-Magnesia, wurden in Salzsäure gelöst, vereinigt, mit Ammon versetzt und mit überschüssiger Essigsäure aufgenommen.

In dieser Lösung wurde dann die Phosphorsäure mit Uran auf gewöhnliche Weise titrirt.

Es wurden gefunden:

29,93 Proc. Phosphorsäure.

II. Versuch. Die salzsaure Lösung des Phosphorits wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzt, der abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und als phosphorsaures Eisenoxyd berechnet.

Das Filtrat mit Uran titrirt ergab:

	22,87 Proc. Phosphorsäure,	
hierzu	6,93 « «	aus dem phosphorsauren Eisenoxyd berechnet
gibt in Summa	29,80 Proc.	

Versuche mit schwefelsaurer Lösung.

III. Versuch. Der Phosphorit wurde nach Graham's Verfahren mit verdünnter, fünfprocentiger Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lösung nach Zusatz von 8 Tropfen Citronensäurelösung mit Ammon und Essigsäure versetzt und mit Uran titrirt.

Es wurden gefunden:

30,60 Proc. Phosphorsäure.

IV. Versuch. Die nach Graham dargestellte schwefelsaure Lösung wurde mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und dann mit Essigsäure versetzt. Der Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd etc. wurde abfiltrirt, gewogen und das Filtrat mit Uran titrirt.

Es wurde gefunden durch Titriren . .	29,71	Proc.
und berechnet aus dem Niederschlage .	2,01	«
zusammen	31,72	Proc.

Phosphorsäure. —

Aus diesen Resultaten erhellt, dass überall die gefundene Phosphorsäure weniger als 32 Proc. betrug, wobei zu bemerken ist, dass bei allen Analysen, welche mit Graham'scher Lösung ausgeführt wurden, die Resultate um etwa 0,4 Proc. erniedrigt werden müssen, wenn man, wie es sein muss, eine Correction für das Volum des im Messkolben abgesetzten Gypses und der Gangart anbringt.

Der Verlust betrug bis zu 2 Proc. und diese unsere Erfahrung wird durch die Resultate anderer Chemiker hinreichend bestätigt.

Unter diesen Umständen konnte man sich in der That mit diesen Methoden und ihren Resultaten nicht befreunden, und es musste vor allen Dingen ein Mittel gefunden werden, um wenigstens die Titrirung der an Kalk gebundenen Phosphorsäure sicher zu stellen.

Wenn man nun die Ursache dieser Unsicherheit, d. h. die sehr häufig eintretende Abscheidung eines Theiles des phosphorsauren Kalkes aus der essigsauren Lösung durch Einwirkung der Wärme, in's Auge fasst, so musste sich die Wahrscheinlichkeit aufdrängen, dass man das gewünschte Ziel wohl dadurch erreichen könne, wenn man bei der Urantitrirung in gerade umgekehrter Weise verfahren würde, d. h. wenn man eine gestellte Lösung von essigsaurem Uranoxyd unter den passenden Bedingungen mit der Phosphoritlösung titrirte, vorausgesetzt nämlich, dass vorher das phosphorsaure Eisenoxyd abgeschieden und in Rechnung genommen würde.

Denn da alsdann die Phosphoritlösung nicht für sich der Wirkung der Wärme ausgesetzt wird, da sie bis zuletzt einem freilich stets abnehmenden Ueberschuss von Uran sich gegenüber befindet, war man berechtigt auf eine vollkommen normale und glatte Zersetzung zu schliessen.

Es war daher zunächst von Interesse einen directen Beweis dafür zu erhalten, dass die Resultate verschieden ausfallen, je nachdem man

eine Phosphoritlösung mit Uran, oder umgekehrt eine Uranlösung mit der Phosphoritlösung titrirt. Es wurden deshalb zwei Titrirungen mit einer und derselben, von dem phosphorsauren Eisenoxyd befreiten Phosphoritlösung in der Art vorgenommen, dass bei der einen (nach seither gebräuchlicher Weise) die Phosphoritlösung mit der Uranlösung bis zum schwachen Erscheinen, bei der anderen die Uranlösung mit der Phosphoritlösung bis zum Verschwinden der Blutlaugensalzreaction titrirt wurde.

Die Resultate waren, dass:

1) bei der Titrirung nach dem seitherigen Verfahren 50 CC. Phosphoritlösung brauchten 32,24 CC. Uran, entsprechend 29,71 Proc. Phosphorsäure, —
2) bei umgekehrter Titrirung 50 CC. Phosphoritlösung dagegen 33,00 CC. Uran brauchten, entsprechend 30,42 Proc. Phosphorsäure.

Der Unterschied beider Resultate springt hinreichend in die Augen und liess eine günstige Wirkung der umgekehrten Titrirung erwarten.

Nach diesen Vorversuchen wurde zur Analyse zweier Lahnphosphorite nach dem angedeuteten Verfahren geschritten. Es wurden erhalten:

	a.		b.	
durch umgekehrte Titrirung mit Uran	30,34	und	30,26	Proc.
berechnet aus dem abgeschiedenen phosphorsauren Eisenoxyd . . .	2,09	und	2,09	Proc.
in Summa	32,43	und	32,35	Proc.
und nach vorgenommener Correction für das Volum des Gypses	32,04	und	31,96	Proc.

Phosphorsäure, während die Molybdänmethode 32,00 Proc. ergab. —

Ein anderer Phosphorit gab bei der umgekehrten Titrirung	29,70	Proc.
hierzu aus dem Eisenphosphat berechnet . .	2,03	«
zusammen	31,73	Proc.,

welche nach Correction für das Gypsvolum zu 31,41 Proc. werden, während durch die Molybdänmethode 31,58 Proc. Phosphorsäure gefunden worden waren.

Nur hinsichtlich der Bestimmung der kleinen Menge Phosphorsäure, die in der Form des in Essigsäure unlöslichen Niederschlags abgeschieden und als phosphorsaures Eisenoxyd in Rechnung genommen wird, lässt sich eine gewisse Unsicherheit nicht leugnen, indem dieser Niederschlag jedenfalls die etwa vorhandene Thonerde enthalten wird, und ausserdem

noch unter Umständen etwas phosphorsauren Kalk enthalten kann. Was letztere Beimengung betrifft, so empfiehlt sich zu ihrer Verhütung die Vermeidung einer Erwärmung der Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des Niederschlags und ein Zusatz von nicht zu wenig Essigsäure, weil wie an anderem Orte erwähnt, sonst leicht eine nicht unbeträchtliche Menge phosphorsauren Kalkes sich abscheiden kann.

Es ist jedoch die Menge von Eisenoxyd und Thonerde, die bei Behandlung eisenreicher Lahnphosphorite mit fünfprocentiger Schwefelsäure in der Regel in Lösung geht, glücklicherweise eine sehr geringe, und daher ist denn auch der Fehler, der durch die unreine Beschaffenheit des besprochenen Niederschlags entsteht, ein entsprechend kleiner, so dass er in Anbetracht der sonstigen Vorzüge des Verfahrens bei technisch-chemischen Untersuchungen vernachlässigt werden kann. Es erhellt dies wohl hinreichend aus den oben mitgetheilten analytischen Resultaten.

Alles was seither über die Analyse der Phosphorite gesagt wurde, gilt ebenso auch für die Analyse der Superphosphate, des Knochenmehls und der Guanosorten.

In Bezug auf die ersteren wird die Bestimmung der sogenannten zurückgegangenen Phosphorsäure weiter unten besprochen werden, in Bezug auf Knochenmehl und Guano ist zu bemerken, dass der eigentlichen Analyse eine Zerstörung der organischen Substanz, bei dem Knochenmehl durch Glühen für sich, bei Guano durch Glühen mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron, vorhergehen muss. Vergleiche die betreffenden Abschnitte in der Anleitung zur quantitativen Analyse von Fresenius, 5te Auflage.

Nach diesen ausführlichen Auseinandersetzungen bleibt noch die Aufgabe übrig, das Gesagte in einer speciellen Vorschrift zur vortheilhaftesten Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten und anderen phosphorsäurehaltigen Düngemitteln zusammen zu fassen.

Wir trennen die Aufgabe

1) in den Vorschlag einer gewichtsanalytischen Methode von vollkommen wissenschaftlicher Genauigkeit und Schärfe, und
2) in specielle Angabe eines maassanalytischen Verfahrens von fast wissenschaftlicher Richtigkeit.

In Bezug auf den ersten Theil der Aufgabe müssen wir uns dahin aussprechen, dass die in dieser Zeitschrift Band 6 pag. 403 ff. gegebene Vorschrift (unter Weglassung der Correction für die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia, siehe oben) uns in Hinsicht auf die oben

entwickelten Fehler der übrigen Methoden, als die allein in allen Fällen empfehlenswerthe und richtige gewichtsanalytische Methode erscheint, und dass der Unterschied in der Zeitdauer, gegenüber der bei anderen Gewichtsmethoden, nicht so gross ist, um in Anbetracht der geringeren Genauigkeit letzteren den Vorzug zu geben. *)

Hinsichtlich der Lösung der zweiten Aufgabe empfehlen wir bei Analyse von Phosphoriten in nachstehender Weise zu verfahren.

1) Man zerreibe den Phosphorit höchst fein und wäge 5 Grm. ab. (Ein Glühen desselben ist nach unseren Erfahrungen von keinem bemerkenswerthen Vortheil, wenigstens bei den von uns untersuchten Phosphoriten.) Man messe 110 CC. verdünnte 5proc. Schwefelsäure ab und zerreibe den Phosphorit mit etwa 10 und nach 5 Minuten mit weiteren 10 CC. dieser Säure in einer Porzellanreibschale mit Ausguss, bis das Ganze einen dicklichen zarten Brei darstellt. Man verdünne dann mit wenig Wasser, lasse etwas absitzen, giesse vorsichtig die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in einen $^1/_4$ Literkolben ab, zerreibe die auf dem Boden des Mörsers gebliebenen gröberen Pulvertheile nochmals, zuerst für sich, dann mit verdünnter Säure bis zuletzt alles Pulver in dieser Weise aus dem Mörser in das Kölbchen geschlämmt worden ist. Man giesst den Rest der 110 CC. verdünnter Schwefelsäure noch zu und lässt unter Zusatz von noch etwa 80 CC. Wasser unter öfterem Umschwenken 4 Stunden (oder länger) stehen. Nach jedem Umschwenken spritzt man das an den Wänden hängengebliebene mit etwas Wasser ab.

Nach etwa 4stündiger Einwirkung fülle man bis zur Marke von 250 CC. mit Wasser auf, schüttele gut um und filtrire die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben ab. Man nehme mit einer Pipette 100 CC. des Filtrats, lasse sie in einen Messkolben, der 200 CC. fasst, fliessen, setze Natronlauge bis zu deutlich alkalischer Reaction und darauf Essigsäure zu, bis man keine weitere Verringerung der Trübung wahrnimmt, verdünne mit Wasser bis zu 200 CC., schüttle gut um und lasse, ohne zu Erwärmen, sich absetzen. Man filtrire durch ein kleines, trockenes Filter von bekanntem Aschengehalt

---

*) Liegen gleichzeitig mehrere Phosphorite zur Analyse vor, so kann man die Arbeit dadurch abkürzen, dass man die ausgewaschenen Niederschläge von phosphorsaurer Ammon-Magnesia in Essigsäure löst und in den Lösungen die Phosphorsäure mit Uran titrirt. Die Genauigkeit wird dadurch bei sorgfältiger Arbeit nicht beeinträchtigt.

die Flüssigkeit von dem in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, der grossentheils phosphorsaures Eisenoxyd ist, in ein trockenes Kölbchen ab, und stelle dasselbe verkorkt zur Titrirung bei Seite mit der Bezeichnung halbstarke Lösung. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, so lange das Durchlaufende sauer reagirt.

Es ist selbstverständlich, dass das Auswaschwasser des Niederschlags nicht zu dem Filtrate gebracht werden darf, sondern weggeschüttet wird.

Man bedarf zur Analyse ferner:

1) eine Lösung von essigsaurem Natron, —
2) eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd, beide bereitet nach Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl. S. 339.
3) eine Lösung von krystallisirtem phosphorsaurem Natron von bekanntem Gehalte. Die Bestimmung des Gehaltes dieser Lösung geschieht am sichersten durch Abdampfen von je 50 CC. in einer Platinschale und starkes Glühen des Rückstandes. Die Titerstellung geschieht mittelst der Lösung in folgender Weise:

Man bringe 25 CC. der Uranlösung in ein Becherglas, füge 5 CC. essigsaures Natron und 3 CC. Essigsäure zu und stelle das Becherglas in ein Wasserbad mit kochendem Wasser. Man lässt nun aus einer Bürette von der Lösung des phosphorsauren Natrons so lange zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem weissen Porzellanteller, mit einigen Körnchen feingepulvertem Blutlaugensalz zusammengebracht, eben grade aufhört, eine röthliche Färbung zu erzeugen. Es ist selbstverständlich, dass man nach jedem Zusatz aus der Bürette das Becherglas wieder in das kochende Wasser stellt und erst nach einigen Minuten prüft, — dass man ferner aus der Bürette so lange ohne Weiteres phosphorsaures Natron kann zufliessen lassen, als die Flüssigkeit selbst noch gelblich gefärbt ist.

Man berechnet nun aus der verbrauchten Menge des phosphorsauren Natrons die Menge von Phosphorsäure, welche 25 CC. Uran entspricht.

Nach diesen Vorarbeiten schreitet man zur Beendigung der Analyse durch Titriren der Uranlösung mit der halbverdünnten Phosphoritlösung.

Man bringe demnach wieder 25 CC. Uranlösung in das Becherglas, setze 5 CC. essigsaures Natron zu, stelle in kochendes Wasser und lasse aus der Bürette so lange die halbstarke Lösung zufliessen, bis — wie

bei der Titerstellung — ein herausgenommener Tropfen mit Blutlaugensalz eben aufhört, eine sichtbare röthliche Färbung zu geben.

Die verbrauchten CC. der halbstarken Phosphoritlösung dividirt man durch 2, und erfährt so die Menge der ursprünglichen Phosphoritlösung, welche 25 CC. Uran, oder der durch dieselben ausgedrückten Phosphorsäure entspricht. Man rechnet diese CC. Phosphoritlösung auf den darin gelösten Phosphorit um und erfährt durch einfachen Ansatz nun die Procente Phosphorsäure, die an Kalk gebunden waren und in der essigsauren Lösung titrirt worden sind (a).

Den Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd glüht man bis zum Verbrennen der Filterasche, wägt, rechnet die Menge Phosphorit aus, welche 100 CC. der ursprünglichen Lösung entsprechen, und berechnet dann die Procente Phosphorsäure, die in der Form dieses Niederschlags bestimmt wurden (b).

Die Summe von a und b würde dann die Totalmenge Phosphorsäure geben, wenn nicht erst eine kleine Fehlerquelle beseitigt werden müsste, welche in dem Volum des bei der Behandlung des Phosphorits mit verdünnter Schwefelsäure gebildeten Gypses, sowie der ungelösten Gangart, welche beide in dem $^1/_4$ Literkolben einen entsprechenden Raum einnehmen, ihren Grund hat.

Mit vollständig mathematischer Genauigkeit dieselbe auszurechnen, ist zwar deshalb nicht möglich, weil einige Faktoren des Calculs kaum zu ermitteln sind, — aber annähernd wird das Ziel leicht auf Grund unserer Ausrechnungen erreicht, wenn man, im Falle der zur Analyse verwandte Phosphorit 5 Grm. beträgt und 30 Proc. Phosphorsäure enthält, von den gefundenen Phosphorsäureprocenten 0,35 Proc. in Abzug bringt.

Beinahe vermieden wird dagegen von vornherein der Fehler, so dass die Correction wegfällt, wenn man die Marke an dem $^1/_4$ Literkolben bei 253 CC. anbringt, so dass dann, das Volum des Gypses und Rückstandes von 5 Grm. Phosphorit zu 3 CC. gerechnet, gerade Raum für netto 250 CC. Flüssigkeit bleibt.

Als weitere Belege der Genauigkeit der eben beschriebenen Methode mögen noch folgende Bestimmungen dienen:

	gefunden nach der eben beschriebenen Uranmethode.	gefunden nach der Molybdänmethode.
Ein Phosphorit gab	21,54 Proc.	21,50 Proc.
„ „ „	32,14 „	32,00 „
„ „ „	32,03 „	32,00 „
„ Superphosphat gab lösliche Phosphorsäure	14,45 „	14,29 „
„ anderes Superphosphat gab lösliche Phosphorsäure	13,54 „	13,40 „

c. Analyse der Superphosphate, insbesondere Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure in denselben.

Die bekannte Thatsache, dass in den Superphosphaten die Menge der löslichen Phosphorsäure je nach der Bereitungsweise jener, langsam oder schneller, in grösserem oder geringerem Grade, abnimmt und welche man mit dem Ausdrucke des Zurückgehens bezeichnet, hat zu vielfachen Versuchen Veranlassung gegeben, die Ursache dieser Zersetzung zu erklären, und den Grad derselben zu bestimmen.

Was nun die Ursache betrifft, so suchte man dieselbe (wie z. B. Ch. Graham) darin, dass der saure phosphorsaure Kalk nach und nach eine gewisse Menge des im Superphosphate enthaltenen Eisenoxyds und der Thonerde, unter Ausscheidung von basischem Wasser, aufnehme und so aus einer löslichen sauren Verbindung in eine s. g. neutrale und unlösliche übergehe.

Von Anderen wird die Sache in der Weise aufgefasst, dass sie annehmen, der saure phosphorsaure Kalk zersetze sich mit einer äquivalenten Menge von unaufgeschlossen gebliebenem basisch phosphorsaurem Kalk nach der Gleichung $3CaO, PO_5 + \left.\begin{matrix} CaO \\ 2HO \end{matrix}\right\} PO_5 = 2\left(\left.\begin{matrix} 2\,CaO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5\right)$ zu 2 Aeq. s. g. neutralem phosphorsaurem Kalk.

Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass jeder der beiden Processe eintreten kann, oder — je nach den Umständen — dass beide zugleich zur Wirkung kommen. Welche Ansicht man aber auch über die Natur der Verbindung, in welcher die zurückgegangene Phosphorsäure enthalten ist, hegen mag, so viel steht fest, dass diese Verbindung leichter löslich ist, als der basisch phosphorsaure Kalk der Phosphorite, soweit derselbe noch unaufgeschlossen in den Superphosphaten enthalten ist,

und es erklärt sich so einestheils die Thatsache, dass die Wirkung der Superphosphate nicht blos von der Menge der wirklich im Augenblick der Anwendung löslich vorhandenen Phosphorsäure abhängt, sondern auch, dass die zurückgegangene Säure — mehr als einer entsprechenden Menge unaufgeschlossenem Phosphorit entsprechen würde — an der Wirkung theilnimmt, und dass deshalb der Wunsch der Düngerfabrikanten, diese zurückgegangene Säure bestimmen zu können und ihr demzufolge einen Platz in der Werthbestimmung der Superphosphate zu sichern, eine volle Berechtigung hat.

Es sind daher von verschiedenen Chemikern Vorschläge in Betreff dieser Aufgabe gemacht worden, welche alle darauf hinzielen, die zurückgegangene Phosphorsäure entweder in Gemeinschaft mit der löslichen, oder für sich (nach vorausgegangener Auslaugung der löslichen Phosphorsäure) mittelst schwacher Lösungs- und Zersetzungsmittel, welche wohl auf die Verbindung der zurückgegangenen, nicht aber in bedeutendem Grade auf den natürlichen Phosphorit einwirken, abzuscheiden und zu bestimmen.

Man hat zu diesem Behufe die Behandlung der Superphosphate oder ihrer Auslaugerückstände mit Lösungen von doppeltkohlensaurem Natron bei Siedhitze, ferner mit oxalsaurem Ammon vorgeschlagen, und hat angeblich zufriedenstellende Resultate erhalten. Die Anwendung von essigsaurem, schwefelsaurem und doppeltkohlensaurem Ammon wurde ebenfalls, obwohl mit ungünstigem Resultate versucht.

Um nun einen sicheren Anhaltspunkt über die Anwendbarkeit der beiden, von verschiedenen Seiten empfohlenen Mittel — des doppeltkohlensauren Natrons und des oxalsauren Ammons — zu gewinnen, wurde, da als Typus der Eigenschaften des zurückgegangenen Theils der Superphosphate wohl mit Recht der durch Fällung von Chlorcalcium mit überschüssigem gewöhnlichem phosphorsaurem Natron entstandene krystallinische phosphorsaure Kalk betrachtet werden darf, — das Verhalten dieses letzteren, sowie das von natürlichem Phosphorit zu beiden genannten Salzlösungen geprüft.

I. Verhalten von doppeltkohlensaurem Natron.

a) zu Phosphorit von 32 Proc. Phosphorsäuregehalt. 1 Grm. feingepulverte Substanz wurde mit 10 Grm. doppeltkohlensaurem Natron und 120 CC. Wasser 2 Stunden lang unter Ersatz des weggehenden Wassers gekocht, dann filtirt und im Filtrate die Phosphorsäure, hier wie bei den folgenden Versuchen nach der Molybdänmethode, bestimmt.

Es wurde gefunden, dass 0,29 Proc. Phosphorsäure in Lösung gegangen waren.

b) zu gefälltem phosphorsaurem Kalke von 40,33 Proc. Phosphorsäure. — 1 Grm. Substanz wurde mit 10 Grm. doppeltkohlensaurem Natron und Wasser wie vorher behandelt, dann filtrirt und der ungelöste Rückstand noch 2 mal mit neuen 10 Grm. 2fach kohlensaurem Natron gekocht. In jedem der drei Filtrate wurde die Phosphorsäure getrennt bestimmt, und so gefunden, dass

durch die 1. Kochung . . 18,29 Proc.
" " 2. " . . 2,96 "
" " 3. " . . 1,20 " PO_5

in Lösung gegangen waren.

II. Verhalten von oxalsaurem Ammon.

a) zu Phosphorit von 32 Proc. Phosphorsäuregehalt. 1 Grm. feingepulverte Substanz wurde mit 6 Grm. oxalsaurem Ammon und 100 CC. Wasser unter Umrühren $^1/_2$ Stunde gekocht, dann filtrirt und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

Es wurde gefunden, dass 11,57 Proc. davon in Lösung gegangen waren.

b) zu gefälltem phosphorsaurem Kalk von 40,33 Proc. Gehalt. 1 Grm. Substanz wurde in gleicher Weise mit oxalsaurem Ammon behandelt, und es ergab sich, dass 36,90 Proc. Phosphorsäure in Lösung gegangen waren.

Aus diesen Versuchen ergibt sich klar, dass weder das doppeltkohlensaure Natron, noch das oxalsaure Ammon zur Trennung der unaufgeschlossenen von der zurückgegangenen Phosphorsäure benutzt werden könne. Ersteres Salz entzieht zwar den Phosphoriten nur sehr wenig Phosphorsäure, nimmt dagegen auch von dem gefällten phosphorsauren Kalk, trotz wiederholter Behandlung, nur etwa die Hälfte auf, — das oxalsaure Ammon dagegen zersetzt zwar die gefällte Verbindung fast vollständig, d. h. nimmt von vorhandenen 40,33 Proc., — 36,90 Proc. Phosphorsäure auf, dagegen entzieht es auch dem natürlichen Phosphorit mehr als den dritten Theil seiner Phosphorsäure.

Es wurde in Folge des ungünstigen Ergebnisses obiger Versuche noch eine Anzahl anderer Trennungsmittel in Anwendung gebracht, so z. B. Kohlensäure von gewöhnlicher oder grösserer Spannung, ein Gemenge von Kohlensäure und schwefliger Säure, sehr verdünnte, 1procentige Salpetersäure, verdünnte Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure und con-

centrirte Zuckerlösung. Bei allen diesen Versuchen bestand das Resultat darin, dass entweder der gefällte phosphorsaure Kalk nicht vollständig gelöst oder anderntheils der natürliche Phosphorit allzusehr angegriffen wurde.

Dagegen wurde in einer Lösung von neutralem citronensaurem Ammon ein Mittel gefunden, welches den Zweck befriedigend erreichen lässt. Es geht diess aus Folgendem hervor.

III. Verhalten von neutralem citronensaurem Ammon.

a) zu Phosphorit von 32 Proc. Säuregehalt. Es wurden 0,5 Grm. sehr fein geriebene Substanz mit 50 CC. einer neutralen Lösung von citronensaurem Ammon von 1,09 sp. G. in einem verkorkten Fläschchen $^{1}/_{2}$ Stunde anhaltend geschüttelt und dabei die Temperatur durch öfteres Einstellen in lauwarmes Wasser auf 30—35° C. erhalten. Dann wurde filtrirt, das Ungelöste mit einer noch verdünnteren Lösung von citronensaurem Ammon ausgewaschen und dann das Filtrat mit Waschflüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft, bis zum Verkohlen erhitzt, in dem mit kohlensaurem Natron unter öfterem Zusatz von kleinen Mengen Salpeter bis zur Zerstörung der Kohle geglühten Rückstand die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt und gefunden, dass von den vorhandenen 32 Proc. nur 0,54 Proc. Phosphorsäure in Lösung gegangen waren.

b) zu gefälltem phosphorsaurem Kalk (von 40,33 Proc. Phosphorsäure).

0,5 Grm. Substanz wurden mit 50 CC. Lösung von citronensaurem Ammon wie vorher behandelt.

Es ergab sich, dass von den 40,33 Proc. der in dem gefällten phosphorsauren Kalk enthaltenen Säure 38,42 Proc. gelöst worden waren.

Es ist daher kein Zweifel, dass eine Lösung von citronensaurem Ammon, unter den näher angegebenen Bedingungen angewendet, zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure in den Superphosphaten mit Vortheil verwendet werden kann, und dass diese Lösung unter den bis heute in Vorschlag gekommenen Mitteln den Vorzug in hohem Grade verdient.

Es war nun zunächst von Interesse über das Mengenverhältniss klar zu werden, in welchem die Lösung von citronensaurem Ammon für eine gewisse Menge Superphosphat anzuwenden sei.

Es wurden deshalb 1,217 Grm. Superphosphat *) zunächst mit

*) Das Superphosphat war ein rothes und sollte nach der Angabe des Fabrikanten viel zurückgegangene Säure enthalten.

kaltem Wasser auf dem Filter ausgelaugt und so die lösliche Phosphorsäure entfernt.

Nach dem Abtropfen wurde das Ungelöste in einen Porzellanmörser gebracht und zu einem zarten Brei zerrieben, dann mit 50 CC. Lösung von citronensaurem Ammon von 1,09 spec. Gew. wie bei den obigen Versuchen behandelt, filtrirt, mit verdünnterer Lösung etwas ausgewaschen und der Rückstand noch 2mal mit je 50 CC. citronensaurem Ammon von 1,09 spec. Gew. in gleicher Art behandelt.

In sämmtlichen 3 Filtraten wurde die Phosphorsäure bestimmt und es fand sich, dass:

der 1. Auszug 4,80 Proc.,
„ 2. „ 0,59 „
„ 3. „ 0,53 „ Phosphorsäure aus dem Auslaugerückstand des Superphosphats aufgenommen hatte.

Vergleicht man diese Zahlen mit dem oben mitgetheilten Resultate über das Verhalten des citronensauren Ammons zu Phosphorit und fasst die Thatsache ins Auge, dass dort 50 CC. Lösung von citronensaurem Ammon bei der Einwirkung auf 0,5 Grm. Phosphorit 0,54 Proc. der darin enthaltenen Phosphorsäure gelöst hatten, so folgt daraus, dass — bei obigem Versuche — die bei der ersten Behandlung des Auslaugerückstandes angewandten 50 CC. citronensauren Ammons zur Auflösung der zurückgegangenen Phosphorsäure schon hingereicht haben, und dass bei den darauf folgenden 2 weiteren Behandlungen fast nur eine solche Menge in Lösung ging, welche der Löslichkeit des Phosphorits in 50 CC. citronensaurem Ammon entspricht. — Es reichen demnach zur Entziehung der zurückgegangenen Phosphorsäure in 1 Grm. Superphosphat 50 CC. einer Lösung von citronensaurem Ammon von 1,09 spec. G. vollkommen aus.

Die in den Superphosphaten enthaltene Gesammt-Phosphorsäure, die wir mit S bezeichnen wollen, addirt sich

1) aus der in Wasser löslichen = a,
2) aus der zurückgegangenen = b,
3) aus der unaufgeschlossenen = c,

so dass wir die Gleichung $a + b + c = S$ bilden und aus 3 bekannten Werthen den vierten unbekannten berechnen können.

Bezüglich der Analyse der Superphosphate muss nun die Frage über die mögliche Ausdehnung derselben zunächst ins Auge gefasst werden, und wir unterscheiden 5 verschiedene Fälle, nämlich

1) die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure (a),
2) die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure (b),
3) die Bestimmung der Summe der löslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure (a + b),
4) die Bestimmung der unaufgeschlossenen Phosphorsäure (c),
5) die Bestimmung der Menge von a, von b und von c, und demnach auch die der Gesammtphosphorsäure (S).

Fassen wir nun diese, möglicherweise an die Analyse gestellten Forderungen näher ins Auge, und entwerfen für jede ein Operationsverfahren.

1) Bestimmung der löslichen Phosphorsäure.

Für diesen Fall dürfen wir ganz auf die von Fresenius in dieser Zeitschrift VII, pag. 304, angegebene Behandlungsweise Bezug nehmen, und es können dann je 100 CC. der Lösung entweder nach der Molybdänmethode oder nach der bei der Phosphoritanalyse von uns beschriebenen Uranmethode untersucht werden. Im letzteren Falle wende man jedoch, um die in der Auslaugeflüssigkeit nach und nach entstehende Trübung aufzulösen, verdünnte Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen an.

2) Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.

a. Directe.

Man lauge 2 Grm. Superphosphat mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Dann breite man vorsichtig das Filter auf einer Glasplatte aus, fülle 100 CC. Lösung von citronensaurem Ammon von 1,09 spec. Gew. in ein kleines Spritzglas und spüle nun damit den Auswaschrückstand vollständig in einen Porzellanmörser mit Ausguss, lasse darin die gröberen Theile sich auf dem Boden sammeln und giesse die Flüssigkeit in ein Kölbchen vorsichtig ab.

Man zerreibt nun den im Porzellanmörser gebliebenen Auslaugerückstand zu einem höchst feinen Brei und bringt ihn mit der noch übrigen Lösung von citronensaurem Ammon in das Kölbchen. Man lässt darin unter sehr häufigem Schütteln bei 30—40° C. $^{1}/_{2}$ Stunde und filtrirt alsdann ab. Den Filterrückstand wäscht man 2—3mal mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und citronensaurem Ammon von 1,09 sp. G. aus, verdampft die Flüssigkeit nebst Waschwasser in einer Platinschale, erhitzt den trockenen Rückstand nach und nach stärker und äschert zuletzt nach Zusatz von kohlensaurem Natron bei voller Glühhitze ein, indem man, erforderlichenfalls, von Zeit zu Zeit kleine Mengen Salpeter zusetzt.

Nach dem Erkalten übergiesst man mit wenig Wasser, erwärmt im Wasserbade, spült in ein Abdampfschälchen und behandelt den kleinen Rest von phosphorsaurem Kalk, der noch in der Schale hängt, mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure — wenn man nach der Molybdänmethode arbeiten will, — oder mit verdünnter Schwefelsäure, wenn die Titrirung mit Uran angewendet werden soll. Für den ersteren Fall verfolge man das gewöhnliche Verfahren. Wenn dagegen mit Uran titrirt werden soll, verfahre man in nachstehender Weise.

Zu der in der Porzellanschale befindlichen Wasserlösung des Glührückstandes spritze man zunächst mit der Spritzflasche das Restchen aus der Platinschale, löse nöthigenfalls mit einigen Tropfen Salzsäure den letzten Rest Unlösliches in derselben, und bringe in die Abdampfschale so viel verdünnte Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbraust und stark sauer reagirt. Man verdampft nun zur Entfernung der salpetrigen und Salpetersäure etc. zur Trockne, zerreibt den Rückstand mit 40 CC. verdünnter Schwefelsäure von 5 Proc. höchst fein, bringt in ein Kölbchen, das bis zur Marke 100 CC. fasst, und digerirt nach Zufügung von 40 CC. Wasser unter öfterem Umschwenken etwa 4 Stunden lang. Man füllt nun bis zur Marke mit Wasser auf und filtrirt in ein trocknes Kölbchen ab. Von dem Filtrat nimmt man 75 CC. und behandelt nun wie bei der Analyse des Phosphorits vorgeschrieben, indem man das phosphorsaure Eisenoxyd abscheidet, das Volum der Flüssigkeit auf 150 CC. bringt und nach dem Filtriren zur Titrirung von 25 CC. Uran verwendet. Sollte die in der Flüssigkeit enthaltene zurückgegangene Phosphorsäure zur Titrirung von 25 CC. Uran nicht ausreichend sein, so vollendet man die Titrirung mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron von bekanntem Gehalt und zieht dann die derselben entsprechende Phosphorsäure von der Phosphorsäure ab, welche durch 25 CC. Uranlösung repräsentirt wird.

Welchen Weg man aber auch eingeschlagen haben mag, so ist diese directe Bestimmungsmethode deshalb eine unangenehme, weil das Eindampfen und Einäschern der 100 CC. citronensaures Ammon enthaltenden Flüssigkeit eine mühevolle und zeitraubende Arbeit ist, und es bietet daher die indirecte Bestimmung schon deshalb Vortheile dar.

b. Indirecte Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.

Man verfahre zur indirecten Bestimmung in nachfolgender Art:

Man wäge zweimal je zwei Gramm Superphosphat ab und lauge jede Portion wie vorgeschrieben mit Wasser vollkommen aus.

In dem einen Auslaugerückstand bestimme man die unaufgeschlossene und zurückgegangene Phosphorsäure (b + c) zusammen, entweder nach der Molybdän- oder der neuen Uranmethode, und reibe denselbem im letzteren Falle mit 50 CC. fünfprocentiger Schwefelsäure sehr fein ab, indem man im Uebrigen wie bei der Phosphoritanalyse verfährt.

Den zweiten Auslaugerückstand behandle man zur Entfernung der zurückgegangenen Phosphorsäure, wie es vorhin bei der directen Bestimmung der zurückgegangenen Säure angegeben wurde, mit citronensaurem Ammon, schütte aber die so erhaltene Lösung der zurückgegangenen Phosphorsäure weg, und bestimme dagegen in dem Rückstande der Behandlung mit citronensaurem Ammon, nach dem Glühen desselben mit etwas kohlensaurem Natron, die Phosphorsäure wie bei der Phosphoritanalyse angegeben.

Man erfährt so die Menge der nicht aufgeschlossenen Phosphorsäure (c) und indem man von der zuerst bestimmten Grösse (b + c) die zuletzt betimmte (c) abzieht, erfährt man die zurückgegangene Phosphorsäure (b).

Es erfordert allerdings dieses Verfahren zwei Analysen, ist aber deshalb viel angenehmer, weil dem Rückstand hier nur eine geringe Menge citronensaures Ammon anhaftet und diese beim Einäschern sich nicht so unbequem bemerklich macht, als beim Arbeiten mit dem Auszuge selbst. Ausserdem erfährt man hierbei noch die Menge der unaufgeschlossenen Phosphorsäure und hat demnach mit der Kenntniss der in Wasser löslichen Phosphorsäure, die selbstverständlich vorausgesetzt wird, alle Daten um die ganze Constitution des Superphosphats überblicken zu können.

3) Die *gemeinsame Bestimmung der löslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure* bietet ganz ähnliche Unannehmlichkeiten, wie die directe Bestimmung der zurückgegangenen Säure dar. Es erscheint wohl als das einfachste das Superphosphat geradezu mit citronensaurem Ammon zu behandeln, und die hierbei in Lösung gehende Phosphorsäure zu bestimmen. Allein es lässt sich ein solches Verfahren bei näherer Prüfung schon aus dem Grunde nicht rechtfertigen, weil das neutrale citronensaure Ammon, beim Zusammentreffen mit saurem phosphorsaurem Kalk, eine gewisse Menge saures citronensaures Ammon bilden, und dieses dann auf den unaufgeschlossenen phosphorsauren Kalk in höherem Grade zer-

setzend wirken würde, so dass die beabsichtigte Bestimmung zu hoch ausfiele.

Um richtige Resultate zu erhalten, müsste man das Superphosphat jedenfalls zuerst mit Wasser auslaugen, dann den Rückstand, wie angegeben, mit citronensaurem Ammon behandeln. Beide Filtrate könnte man vereinigen und nach Zerstörung des citronensauren Ammons die Phosphorsäure bestimmen. Aber auch hier ist es bequemer den indirecten Weg einzuschlagen.

Aus der Gleichung $S = a + b + c$, ergibt sich: $(a + b) = S - c$.

Demnach bestimmt man zunächst die Gesammt-Phosphorsäure $= S$ und die unaufgeschlossene $= c$ und findet aus der Differenz beider den Werth der Summe der löslichen und zurückgegangenen $(a + b)$.

Die Bestimmungen, welche demnach zur vollständigen Kenntniss eines Superphosphats nothwendiger Weise ausgeführt werden müssen, und welche ohne grosse Unbequemlichkeit sich ausführen lassen, sind:

die Gesammtphosphorsäure $= S$,
die lösliche Phosphorsäure $= a$,
die unaufgeschlossene $= c$,

und hieraus berechnet sich der Werth der zurückgegangenen (b) nach der Formel

$$b = S - (a + c).$$

Zum Belege wurde dasselbe Superphosphat, welches bei dem ersten Versuche mit citronensaurem Ammon angewendet wurde, analysirt und

1) bestimmt die Gesammt-Phosphorsäure zu 15,80 Proc. $= S$,
2) « die lösliche Phosphorsäure « 3,84 « $= a$,
3) « die unaufgeschlossene Phosphorsäure . . . . « 7,12 « $= c$,

und wenn man diese Werthe in die obige Gleichung einsetzt, erhält man $b = 15{,}80 - (3{,}84 + 7{,}12)$, daher zurückgegangene Phosphorsäure (b) $= 4{,}84$ Proc.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Vorschlag gemacht wurde, die Constitution der Superphosphate dadurch festzustellen, dass man einestheils die Gesammtphosphorsäure, anderentheils die Schwefelsäure und den Kalk bestimmt und hieraus die Menge von möglicherweise zersetztem basisch phosphorsaurem Kalk berechnet. Selbstverständlich bedarf ein solches Verfahren noch der Vervollständigung durch Bestimmung des Eisenoxyds, der Thonerde und der Alkalien, und ist dann jedenfalls weit

mühevoller, als die von uns oben angegebene Methode mit citronensaurem Ammon.

Ausserdem lassen sich gegen dasselbe noch Einwürfe anderer Art machen, z. B. dass in einem Superphosphat recht gut freie, nicht zur Wirkung gekommene Schwefelsäure neben unaufgeschlossenem Phosphorit denkbar ist, und so können wir auch diesen Vorschlag nicht empfehlen.

Ueber die wichtigsten Bestimmungsmethoden des Arsens in maassanalytischer Beziehung.

Von

E. Waitz.

Zum Gegenstand meiner Untersuchungen*) habe ich mir die wichtigsten Bestimmungsmethoden des Arsens in maassanalytischer Beziehung gewählt und werde im Folgenden besprechen:

1) die Methoden, welche die Gegenwart von arseniger Säure voraussetzen und zwar
   a) die Bestimmung der arsenigen Säure mittelst freien Jods,
   b) die Bestimmung der arsenigen Säure mittelst sauren chromsauren Kalis,
   c) die Bestimmung der arsenigen Säure mittelst übermangansauren Kalis.
2) die Methode, welche die Gegenwart von Arseniksäure voraussetzt, d. h. deren Bestimmung mittelst essigsauren Uranoxyds.

1) a. Bestimmung der arsenigen Säure mittelst freien Jods.

Diese Methode der Bestimmung des Arsens durch freies Jod beruht auf dem Umstand, dass arsenige Säure in alkalischer Lösung durch Jod in Arsensäure übergeführt wird. Den Endpunkt der Reaction erkennt man an dem Eintreten der Jodstärkereaction, sobald die geringste Spur

*) Die in dieser Abhandlung gebrauchten Atomgewichte sind folgende: H = 1, Cl = 35,5, — J = 127, — K = 39,1, — Na = 23, — O = 16, — S = 32, — Hg = 200, — N = 14, — P = 31, — As = 75, — C = 12, — Bi = 208, — Fe = 56, — Cr = 52,5.

überschüssigen Jods vorhanden ist. Der Process ist durch folgende Gleichung ausgedrückt: $As_2O_3 + 2H_2O + 4J = As_2O_5 + 4HJ$.

In saurer Lösung kann arsenige Säure neben Jod oder Chlor existiren, die Umwandlung in Arseniksäure geht dann nur theilweise vor sich, man muss daher stets einen Ueberschuss von Alkali anwenden und zwar in Form von Carbonat, denn Aetzkali bindet Jod.

Zum Behuf der Titrirung wurden nun zuerst folgende Lösungen von bekanntem Gehalt dargestellt:

a. Eine Lösung von reinem Jod in Jodkaliumlösung.

Dieselbe enthielt in 500 CC. 2,5 Grm. Jod und 4 Grm. Jodkalium, also in 1 CC. 0,005 Grm. Jod.

b. Eine Lösung von arseniger Säure.

Die fein gepulverte arsenige Säure erhitzte ich, um sie zu trocknen in einer mit einer Glasplatte bedeckten Porcellanschale, bis an jener keine Wassertröpfchen mehr sichtbar waren, gab sie dann in ein bereit gehaltenes trocknes Reagensröhrchen nnd liess unter dem Exsiccator erkalten; 4,001 Grm. wurden in Kalilauge (50 CC.) gelöst, mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser auf ein Liter gestellt. Von dieser Lösung enthielten also 1000 CC. = 4,001 Grm. arsenige Säure, somit 50 CC. 0,2001 Grm. und 10 CC. 0,04001 Grm.

c. Eine bei 18° C. gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat.

d. Eine gleiche von Natriumcarbonat, aus dem Bicarbonat durch Glühen erhalten.

e. Eine Stärkemehllösung. Ich erhielt diese, indem ich circa 1 Grm. Amylum mit kaltem Wasser anrührte, dann mit 100 Theilen kochendem Wasser gut durchschüttelte und längere Zeit absitzen liess. Die klare Lösung wurde verwandt.

Für die Jodlösung wurde eine Gay-Lussac'sche Bürette genommen, da Kautschuk, wie er bei den Mohr'schen Büretten in Gebrauch ist, von der Jodlösung etwas angegriffen wird.

Da meine Versuche nur Werth haben konnten bei vollkommener Reinheit der Substanzen, so bemerke ich ausdrücklich, dass das Jod völlig rein, namentlich auch frei von Chlor, das Jodkalium ganz frei von jodsaurem Kali und die arsenige Säure frei von Antimonoxyd und Schwefelarsen war.

Zuerst wurde nun die Einwirkung der Jodlösung studirt und zwar auf

Natriumcarbonat:

Schema der Versuchsreihe.

Na_2CO_3	H_2O	Amylum	Jodlösung
5 CC.	20 CC.	2 CC.	0,25
10 —	20 —	2 —	0,3
10 —	50 —	2 —	0,35
20 —	20 —	2 —	0,8
20 —	100 —	2 —	1,1

Dann auf Natriumbicarbonat:

Schema der Versuchsreihe.

$NaHCO_3$	H_2O	Amylum	Jodlösung
5 CC.	20 CC.	2 CC.	1 Tropfen.
10 —	20 —	2 —	1 Tropfen.
20 —	20 —	2 —	0—0,05 CC.
20 —	100 —	2 —	0,05 —
20 —	200 —	2 —	0,07 —

Aus obigen Versuchen ersieht man, dass das Natriumcarbonat schon an und für sich Jodlösung absorbirt, somit sicher Ungenauigkeiten beim Titriren der arsenigen Säure mittelst Jodlösung verursachen würde, wollte man nicht vorher jedesmal die zu der zuzusetzenden Menge Natriumcarbonatlösung nöthige Jodmenge bestimmen, ich verwarf somit seine Anwendung.

Das Natriumbicarbonat erwies sich als brauchbar, denn die kalt gesättigte Lösung desselben verbrauchte, selbst in verschiedenen Verhältnissen verdünnt, immer nur so viel an Jodlösung, als eine ebenso grosse Menge reinen Wassers zur Jodamylumreaction, beeinträchtigt somit die Anwendung durchaus nicht *).

Ich schritt nun zu den Versuchen, die arsenige Säure mit meiner Jodlösung von bekanntem Gehalt in alkalischer Lösung zu titriren, nach folgendem Process:

$$As_2O_3 + 4\,NaHCO_3 + 4\,J = As_2O_5 + 4\,NaJ + 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Meine Lösung von arseniger Säure war eine salzsaure und stellte ich deshalb zuerst fest, dass 0,4 CC. Normalnatronlauge erforderlich waren, um die freie Säure in 10 CC. der Lösung gerade zu neutralisiren.

*) Vergl. hierzu die Versuche in Fresenius' Anl. zur quant. An. 5. Aufl. Nr. 92 u. Nr. 93 auf Seite 952 u. 953. (R. F.)

Ausführung der Titrirungen der arsenigen Säure bei Ueberschuss von Natriumbicarbonat, nach vorhergegangener Neutralisation.

Schema der Versuchsreihe.

As_2O_3	NaHO	$NaHCO_3$	H_2O	Amylum	Jodlösung
10 CC.	0,4 CC.	5 CC.	20 CC.	2 CC.	20,8
10 „	0,4 „	8 „	20 „	2 „	20,8
10 „	0,4 „	10 „	20 „	2 „	20,75
10 „	0,4 „	13 „	20 „	2 „	20,8
10 „	0,4 „	13 „	20 „	2 „	20,8
10 „	0,4 „	18 „	20 „	2 „	20,7
10 „	0,4 „	20 „	20 „	2 „	20,8
10 „	0,4 „	25 „	20 „	2 „	20,65
10 „	0,4 „	10 „	120 „	2 „	20,8
10 „	0,4 „	20 „	240 „	2 „	20,7
10 „	0,4 „	10 „	240 „	2 „	20,8

Im Mittel wurden somit an Jodlösung verbraucht: 20,75 CC. zu je 10 CC. meiner arsenigen Säurelösung. Zieht man davon ab die für eine Mischung von Natriumbicarbonatlösung + Wasser in obigem Volum nöthige Menge Jodlösung, = 0,05 CC., so restiren an Totalverbrauch 20,7 CC. für die 10 CC. As_2O_3lösung. — Da nun 1 CC. Jodlösung 0,005 Grm. Jod enthält, so enthalten 20,7 CC. 0,1035 Grm. Jod, welche entsprechen 0,0403 Grm. arseniger Säure, während in den 10 CC. der Lösung der arsenigen Säure 0,04001 Grm. derselben enthalten waren.

Diese Methode gab somit gute Resultate, wobei der Unterschied wohl in das Gebiet der Beobachtungsfehler zu ziehen ist.

Wie ich in den vorigen Versuchen die freie Säure in der Lösung der arsenigen Säure mit Natronlauge neutralisirt hatte, verfuhr ich nun mit Natriumbicarbonatlösung, nachdem ich festgestellt hatte, dass von derselben 0,3 CC. erforderlich waren, um die freie Säure in 10 CC. der Lösung der arsenigen Säure zu neutralisiren:

As_2O_3	H_2O	Lackmus	$NaHCO_3$lösung
10 CC.	60 CC.	2 CC.	0,35
10 „	100 „	2 „	0,3.

Schema der Titrirungen mit Natriumbicarbonat allein.

As_2O_3	$NaHCO_3$	H_2O	Amylum	Jodlösung
10 CC.	10 CC.	120 CC.	2 CC.	20,8
10 „	5 „	120 „	2 „	20,8
10 „	3 „	120 „	2 „	20,75
10 „	1 „	120 „	2 „	19,4
10 „	0,3 „	120 „	2 „	10,2
10 „	0,3 „	120 „	2 „	10,3

Aus Vorstehendem erhellt somit, dass arsenige Säure in neutraler Lösung mit Jod nicht titrirt werden kann, ebenso bei nur geringem Ueberschuss des Alkalis schlechte Resultate liefert. Auch mit Natriumcarbonat-Lösung machte ich dieselben Proben und überzeugte mich wiederum von der Unzulässigkeit derselben. Zur Neutralisation verbrauchte ich nach drei übereinstimmenden Versuchen = 0,5 CC. an Natriumcarbonat-Lösung für je 10 CC. der Lösung von arseniger Säure.

Schema der Versuchsreihe mit Na_2CO_3.

	As_2O_3	Na_2CO_3	H_2O	Amylum	Jodlösung
a.	10 CC.	2 CC.	120 CC.	2 CC.	20,9 CC.
b.	10 „	5 „	120 „	2 „	21,4 „
c.	10 „	5 „	160 „	2 „	22,8 „
d.	10 „	10 „	200 „	2 „	21,8 „
e.	10 „	10 „	200 „	2 „	21,9 „
f.	10 „	20 „	200 „	2 „	22,4 „
g.	10 „	40 „	200 „	2 „	23,2 „

Diese Versuche wurden ausgeführt, nachdem zuvor jedesmal mit 0,5 CC. Natriumcarbonatlösung neutralisirt worden war.

Correctionen waren nach folgendem Schema anzubringen.

	Na_2CO_3	H_2O	Amylum	Jodlösung
für a.	2 CC.	120 CC.	2 CC.	0,15 CC.
„ b.	5 „	120 „	2 „	0,25 „
„ d.	10 „	200 „	2 „	0,35 „
„ f.	20 „	200 „	2 „	1,2 „

Man ersieht aus obigen Versuchen, dass die Resultate meistens zu hoch, jedenfalls aber unsicher ausfallen, und die Anwendung des Natriumcarbonats nicht rathsam ist.

Ich suchte nun diese Methode der Bestimmung des Arsens, resp. der arsenigen Säure, mittelst freien Jods der Praxis mehr zugänglich zu

machen und legte mir die Frage vor: Ist es nicht möglich, das Arsentrisulfid, wie es durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas in saurer Lösung so leicht und viel in der Praxis erhalten wird, in arsenige Säure überzuführen und so der Bestimmung mittelst Titrirung mit freiem Jod zugänglich zu machen?

Zu dem Zwecke versuchte ich zunächst die Anwendung des salpetersauren Silbers, d. h. ich löste das Arsentrisulfid in Ammon, fügte eine Auflösung von Silbernitrat in Ammoniak im Ueberschuss zu, filtrirte den Niederschlag ab und wusch ihn völlig aus. Die erste Frage war nun, ob der Niederschlag frei von Arsen war. Zur Entscheidung derselben schmelzte ich einen Theil des getrockneten Niederschlages in einem Porcellantiegel mit Natriumnitrat und Natriumcarbonat (1 : 4) zusammen, nahm die Schmelze mit Wasser auf, filtrirte, säuerte mit Salzsäure an und fügte Magnesiamixtur sowie Ammoniak im Ueberschuss zu, worauf ich nach einiger Zeit eine deutliche krystallinische Fällung von Ammoniummagnesiumarseniat erhielt.

Der Niederschlag gab, in HCl gelöst, durch Fällen mit Schwefelwasserstoff bei 70—80° C. einen in Ammoniak, mit Zurücklassung von Schwefel, löslichen gelben Niederschlag von Arsentrisulfid. Eine andere Probe des Niederschlags erhitzte ich in einem Kölbchen mit rauchender Salpetersäure, dampfte die Lösung zur Trockne, nahm mit Wasser auf, fügte Salzsäure im Ueberschuss zu, wobei Silber als weisses Chlorid fiel, filtrirte ab und leitete bei 70° Schwefelwasserstoff in das Filtrat, — nach einiger Zeit erhielt ich auch hier einen gelben Niederschlag von mit Schwefel gemengtem Arsentrisulfid.

Diese Art und Weise, das Arsentrisulfid der Titrirmethode zugänglich zu machen, war somit erfolglos. — Arsen geht stets mit in den durch Silbernitrat erzeugten Niederschlag über, und liegt hier die Vermuthung nahe, dass die Bildung eines Arsensulfosalzes mit Silbersulfid stattfindet.

Ich versuchte sodann den Schwefel des Arsentrisulfids durch frisch gefälltes, noch feuchtes Wismuth-Hydroxyd, in alkalischer Lösung (da das dabei sich bildende Wismuthsulfid ($Bi_2 S_3$) in Aetzalkalien unlöslich ist) zu entfernen, unter gleichzeitiger Ueberführung des Arsens in arsenige Säure.

Dazu bereitete ich mir reines Wismuth-Hydroxyd durch Fällen einer Wismuthnitratlösung mittelst Ammoniaks.

Ein qualitativer Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

Ich nahm Arsentrisulfid, circa 1 Grm., löste in Kaliumhydrat und versetzte die Lösung mit dem noch feuchten Wismuth-Hydroxyd-Niederschlag so lange, bis eine neue Probe nicht mehr schwarz wurde. Den erhaltenen schwarzen Niederschlag wusch ich zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus, bis das Waschwasser keinen Rückstand mehr beim Verdampfen hinterliess. Auch hier fragte es sich, ob Arsen mit in den Niederschlag übergegangen war.

Nach L. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl. Band II. S. 846 existirt eine Doppelverbindung von Wismuthsulfid + Arsentrisulfid, und untersuchte ich jetzt zunächst meinen Niederschlag auf Arsen folgendermaassen: Der ausgewaschene Niederschlag wurde in einem Kölbchen mit gelbem Ammoniumsulfid digerirt, abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Der hierbei erhaltene hellgelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlor reagirte, in wenig rauchender Salpetersäure durch Erhitzen gelöst, mit Schwefelsäure abgedampft (wodurch HNO_3 entfernt wurde), mit H_2O aufgenommen und in den Entwickler eines Wasserstoffgasapparates gegeben, in dem reines Zink und Schwefelsäure (beide frei von As) Wasserstoffgas erzeugten. — In dem sich entwickelnden Gase liess sich nach der bekannten Methode mit Leichtigkeit Arsenwasserstoff nachweisen.

Eine andere Portion des durch Wismuth-Hydroxyd erhaltenen Niederschlags schmelzte ich im Porcellantiegel mit Natriumnitrat und Natriumcarbonat zusammen, nahm die Schmelze mit Wasser auf, wobei Wismuth grösstentheils als Oxyd zurückblieb, dampfte in einer Porcellanschale mit Natriumcarbonatlösung ein, wobei noch Wismuth als Carbonat fiel; nach abermaligem Filtriren dampfte ich nun unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne, wobei alle Salpetersäure entfernt wurde, und nahm den Rückstand mit Wasser auf.

Eine herausgenommene Probe der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt gab einen schwarzen Niederschlag, woran ich sah, dass noch nicht alles Wismuth entfernt war. Ich versetzte nun die ganze Flüssigkeitsmenge mit einigen Tropfen frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwassers, rührte um und gab schnell auf ein bereit gehaltenes Filter; das Filtrat versetzte ich nun mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und leitete bei circa 70° C. Schwefelwasserstoffgas ein.

Nach einiger Zeit erhielt ich einen deutlichen, gelben, in Ammoniak (ausser dem Schwefel) löslichen Niederschlag von Arsentrisulfid.

Arsen war somit auch auf diese Weise nachgewiesen und wahr-

scheinlich in dem Niederschlag als Doppelverbindung mit dem Wismuth = (Bi_2S_3, As_2S_3) enthalten.

Quantitativ wurde zum Zweck der Titrirung mittelst Jodlösung folgendermaassen verfahren:

10 CC. meiner Lösung von arseniger Säure, entsprechend 0,04001 Grm. As_2O_3, fällte ich unter Zusatz von Salzsäure und Wasser mit Schwefelwasserstoffgas drei Stunden hindurch.

Der erhaltene Niederschlag von Arsentrisulfid wurde nach dem völligen Auswaschen in Kaliumhydrat 10 CC. (1 : 4) gelöst, dann frisch gefälltes Wismuthhydroxyd zugesetzt, bis eine neue Probe nicht mehr geschwärzt wurde; dann filtrirte ich ab, wusch völlig aus, neutralisirte mit Salzsäure, fügte Natriumbicarbonatlösung im Ueberschuss (50 CC.) zu und titrirte mit meiner Jodlösung von bekanntem Gehalt, unter Zufügung von 2 CC. Stärkelösung, wobei verbraucht wurden an Jodlösung = 7,1 CC. statt 20,6 CC., welcher Unterschied nach den vorangeschickten Untersuchungen gewiss erklärlich ist, da das Arsen immer in dem Wismuthniederschlage gefunden wurde.

Somit musste ich hier von meinem Vorhaben, Arsentrisulfid durch Silbernitrat oder Wismuthhydroxyd vollständig in arsenige Säure überzuführen und dann in alkalischer Lösung mittelst freien Jods zu titriren, abstehen und verweise ich in dieser Beziehung auf den folgenden Abschnitt meiner Untersuchungen.

1) b. Bestimmung der arsenigen Säure mittelst Kaliumbichromats im Ueberschuss und Zurückmessen desselben mittelst Eisenoxyduls nach der Methode von Kessler.)*

α. Eisenoxydul und Kaliumbichromat.

Die Reaction dieser beiden Stoffe beruht auf der Zersetzung der Chromsäure durch Eisenoxydul in saurer Lösung, und ist dieselbe für nachfolgend zu prüfende Titrirung von grosser Wichtigkeit.

Ich wählte chemisch reines Kaliumbichromat zur Lösung und prüfte es zuvor noch auf Schwefelsäure als seine wichtigste Verunreinigung folgendermaassen: Eine Probe wurde in Wasser gelöst, mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür versetzt, wodurch die Chromsäure zerstört wurde, dann Bariumchlorid zugefügt, wobei keine Trübung entstand.

---

*) Pogg. Ann. **118**. 17, diese Zeitschr. **2**. 383.

Das Salz wurde dann in einer Porcellanschale auf dem Sandbade gelinde bis zum Schmelzen erhitzt und unter dem Exsiccator erkalten gelassen, wobei es zu feinem Pulver zerfiel. Von diesem so erhaltenen wasserfreien Salz wurden 2,5 Grm. in Wasser zum Liter gelöst.

Zur Eisenoxydullösung wurde feiner Clavierdraht angewandt, der in verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. : 4 Vol.) in beifolgend, Fig. 6, abgebildetem Apparat gelöst wurde. Das abgewogene Eisen = 1,101 Grm. brachte ich mit 20 CC. verdünnter Schwefelsäure in den zur Stellung der Lösung bestimmten Messkolben (1 Liter); ein zweites gleichgrosses Gefäss enthielt destillirtes Wasser; das die Röhren beider Gefässe verbindende Kautschukglied war mittelst eines Quetschhahns verschliessbar. Der Auflösungskolben wurde nun erhitzt, nachdem vorher durch Einwerfen eines Stückchens Natriumbicarbonats, durch die sich entwickelnde Kohlensäure, die Luft aus demselben entfernt war. Nach Verlauf einer Viertelstunde war das Eisen gelöst, wonach ich die Flamme entfernte und mittelst des Quetschhahnes das Zurücksteigen des Wassers bis zur Marke regulirte; die fertige Lösung wurde so völlig oxydfrei erhalten und hielt sich unter Kohlensäure aufbewahrt längere Zeit sehr gut.

Fig. 6.

Meine Lösungen waren:

1) 2,5 Grm. Kaliumbichromat in 1000 CC.
2) 1,101 Grm. Eisen in 1000 CC.
3) $K_6 Fe_2 Cy_{12}$, ein erbsengrosses Stückchen in circa 50 CC. Wasser gelöst.

Letztere Lösung wandte ich sehr verdünnt und immer frisch an, um die Reaction empfindlicher zu machen und die Zersetzung derselben durch Licht etc. zu verhüten.

Als Zeichen der beendigten Reaction beider Stoffe nahm ich das Ausbleiben der Turnbull'sblau-Reaction an.

Schema der Versuchsreihe a mit verdünnter H_2SO_4.

FeO	H_2O	H_2SO_4	Kaliumbichromat
50 CC.	50 CC.	—	19,35 CC.
50 «	100 «	—	19,28 «
50 «	100 «	—	19,2 «

50 CC.	100 CC.	—	19,18 CC.
50 «	100 «	—	19,15 «
50 «	20 «	5 CC.	19,18 «
50 «	50 «	10 «	19,15 «
50 «	100 «	5 «	19,1 «
50 «	200 «	10 «	19,18 «
50 «	200 «	20 «	19,2 «

b. Mit HCl v. 1,13 sp. Gew.

FeO	H_2O	HCl	Kaliumbichromat
50 CC.	50 CC.	10 CC.	19,15 CC.
50 «	50 «	10 «	19,25 «
50 «	100 «	10 «	19,2 «
50 «	100 «	20 «	19,18 «
50 «	100 «	20 «	19,2 «

Der Berechnung nach waren in 50 CC. meiner FeO-Lösung 0,055 Grm., resp. nach Abzug für Kohlegehalt, 0,05483 Grm. metallisches Fe enthalten; in einem CC. meiner Kaliumbichromatlösung 0,0025 Grm. In Wechselwirkung treten 6 Aequivalent Fe und 1 Aeq. $K_2Cr_2O_7$, somit $6\,Fe : K_2Cr_2O_7 = 50$ CC. FeO-Lösung : x

$$336 : 295{,}2 = 0{,}05483 : x$$

$$x = 0{,}04817\ K_2Cr_2O_7.$$

$$0{,}0025 : 1 = 0{,}04817 : x$$

$$x = 19{,}26\ \text{CC. Kaliumbichromatlösung.}$$

Somit hatte ich der Berechnung nach für je 50 CC. meiner FeO-Lösung 19,26 CC. Kaliumbichromat-Lösung nöthig; verbraucht wurden im Mittel 19,19 CC.; es ist also die Eisenoxydul-Chromsäure-Reaction sowohl bei verschiedenen Verdünnungen als auch bei verschiedenen Säuren eine constante zu nennen.

β. Arsenige Säure und Kaliumbichromat.

Die Art der Ausführung dieser Bestimmungsmethode ist folgende: Man versetzt eine gewisse Menge der Lösung der arsenigen Säure mit einem Ueberschuss der Kaliumbichromatlösung, d. h. bis zur deutlichen Gelbfärbung der Flüssigkeit, und titrirt den Ueberschuss mittelst einer auf das Kaliumbichromat gestellten FeO-Lösung zurück. Ich habe bei meinen Versuchen auch den Einfluss der Säuremengen studirt und die Angaben von Kessler durchaus bestätigt gefunden, dass nur bei bestimmten Verhältnissen zwischen freier Säure und Flüssigkeitsvolum die Reaction normal verläuft.

Meine Lösungen waren:

a. 5,001 Grm. arsenige Säure in Kaliumhydrat gelöst, dann mit Wasser und 100 CC. Salzsäure v. 1,13 sp. Gew. zum Liter verdünnt. Von dieser Lösung enthielten demnach:

10 CC 0,05001 Grm. As_2O_3.

b. 2,50 Grm. Kaliumbichromat in Wasser zum Liter gelöst. (10 CC. = 0,025 Grm. $K_2Cr_2O_7$).

c. 1,101 Grm. Eisen in 20 CC. verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser zum Liter verdünnt. 10 CC. = 0,010976 Grm. reines Fe.

d. Eine Lösung von $K_6Fe_2Cy_{12}$ in Wasser wie oben.

As_2O_3	$K_2Cr_2O_7$	H_2O	HCl	Verhältniss des gesammten Flüssigkeitsvolums zur HCl	FeO in CC.	Also an $K_2Cr_2O_7$ zu der angewandten As_2O_3 Menge
10 CC.	25 CC.	50 CC.	8 CC.	1 : 11,6	13,8 CC.	19,66 CC.
10 «	25 «	50 «	9 «	1 : 10,5	13,8 «	19,69 «
10 «	25 «	50 «	9 «	1 : 10,5	13,85 «	19,67 «
10 «	25 «	50 «	10 «	1 : 9,5	13,8 «	19,69 «
10 «	25 «	50 «	10 «	1 : 9,5	13,85 «	19,67 «
10 «	25 «	50 «	11 «	1 : 8,7	14,0 «	19,8 «
10 «	25 «	50 «	11 «	1 : 8,7	15,5 «	19,8 «
10 «	25 «	50 «	12 «	1 : 8,0	13,45 «	19,83 «
10 «	25 «	50 «	12 «	1 : 8,0	13,5 «	19,8 «
10 «	25 «	50 «	13 «	1 : 7,5	13,8 «	19,7 «
10 «	25 «	50 «	13 «	1 : 7,5	13,75 «	19,7 «
10 «	25 «	50 «	15 «	1 : 6,6	15,22 «	19,53 «
10 «	25 «	50 «	15 «	1 : 6,6	14,15 «	19,55 «
10 «	25 «	50 «	20 «	1 : 5,2	14,25 «	19,5 «
10 «	25 «	50 «	20 «	1 : 5,2	14,05 «	19,55 «
10 «	25 «	50 «	25 «	1 : 4,4	14,0 «	19,6 «
10 «	25 «	50 «	30 «	1 : 3,8	14,25 «	19,5 «
10 «	25 «	50 «	30 «	1 : 3,8	14,2 «	19,53 «
10 «	25 «	50 «	30 «	1 : 3,8	14,35 «	19,48 «
10 «	25 «	50 «	50 «	1 : 2,7	16,05 «	18,85 «

Wie aus vorstehendem Schema ersichtlich, lieferten die höchsten Resultate die Verhältnisse: 1 zu 8 und 1 : 8,7.

Berechnung.

10 CC. der As_2O_3-Lösung entsprechend 0,05001 Grm. As_2O_3.

10 CC. der $K_2Cr_2O_7$-Lösung = 0,025 Grm. $K_2Cr_2O_7$.

10 CC. der FeO-Lösung = 0,010976 Grm. Fe, nach Abzug des Kohlegehaltes.

In Wechselwirkung treten 3 Aequivalente As_2O_3 mit 2 Aequiv. $K_2Cr_2O_7$ nach folgender Gleichung:

$$3\,As_2O_3 + 2\,K_2Cr_2O_7 + 4HCl =$$
$$3As_2O_5 + 4\,KCl + 2\,Cr_2O_3 + 2\,H_2O.$$

somit $3\,As_2O_3 : 2\,K_2Cr_2O_7 = 10$ CC. As_2O_3-Lösung: x

$$594 : 590{,}4 = 0{,}05001 : x$$

$x = 0{,}0497$ Grm. $K_2Cr_2O_7$ oder

nach dem Ansatz $0{,}025 : 10 = 0{,}0497 : x$

$x = 19{,}8$ CC. $K_2Cr_2O_7$-Lösung,

die für je 10 CC. meiner As_2O_3-Lösung nöthig sind. Verbraucht wurden im Mittel = 19,75 CC.

Wie schon bei der Titrirung der arsenigen Säure mittelst Jods angegeben, versuchte ich auch hier das Arsentrisulfild der Bestimmungsweise mittelst Kaliumbichromats zugänglich zu machen, und gelang mir dieses vollständig durch Behandlung des Arsentrisufilds mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure nach Kessler's Methode.

Arsentrisufild wird durch eine gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch erst nach längerer Zeit, völlig in arsenige Säure übergeführt, die Beendigung der Reaction erkennt man an dem Weisswerden der Masse. Niemals darf jedoch, wie schon Kessler hervorhebt, bei offenen Gefässen höhere Temperatur angewandt werden, da sonst ein Theil des Arsens als Arsentrichlorid entweicht.

Letzteres konnte ich constatiren, indem ich Arsentrisufild mit obiger Lösung auf dem Wasserbade erwärmte, wobei ich eine U-förmige Röhre, in eine Kältemischung gestellt, vorlegte. Ich erhielt in der vorgelegten Röhre eine farblose Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt, beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff gelbes Arsentrisulfid fallen liess.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt: a. 10 CC. meiner Lösung von arseniger Säure, entsprechend 0,05001 Grm. As_2O_3, wurden mit HCl (5 CC.) und H_2O (200 CC.) versetzt, mit Schwefelwasserstoff drei Stunden hindurch gefällt, das erhaltene Arsentrisulfid

ausgewaschen und mit dem Filter in einem Kolben mit einer heiss gesättigten und wieder erkalteten Lösung von Quecksilberchlorid in Salzräure (10 CC.) über Nacht stehen gelassen.

Die weisse Masse wurde vollständig ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure nach obigem Verhältniss versetzt, und von der Kaliumbichromat-Lösung bis zur Gelbfärbung zugesetzt (25 CC.). Bei der nun folgenden Titrirung mit meiner auf genannte Lösung von Kaliumbichromat gestellten Eisenoxydullösung wurden verbraucht = 14,65 CC. während ich der Berechnung nach nur circa 14,0 CC. nöthig hatte.

Ein zweiter Versuch b ergab, bei gleichem Verfahren, einen Verbrauch von FeO-Lösung von 13,7 CC. — somit schon ein annäherndes Resultat.

Ein dritter Versuch c, sowie vollends ein vierter d gaben genaue Resultate. Ich verfuhr dabei folgendermaassen: c. Das von 10 CC. meiner As_2O_3lösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltene Arsentrisulfid wurde nach dem Auswaschen sammt dem Filter in einem Kölbchen, mit 10 CC. meiner Quecksilberchloridlösung in Salzsäure übergossen, über Nacht stehen gelassen. Die weisse Masse wurde mit dem inzwischen zertheilten Filter in ein Becherglas gespült, noch 10 CC. HCl zugesetzt, dann mit Kaliumbichromatlösung bis zur Gelbfärbung (25 CC.) versetzt und mit Eisenoxydullösung titrirt, wobei ich verbrauchte = 14,05 CC.

Versuch d wurde ebenso ausgeführt, nur setzte ich statt 25 CC. Kaliumbichromatlösung = 28 CC. zu, für die ich der Berechnung nach = 21,6 CC. an FeOlösung hätte verbrauchen müssen; erforderlich waren = 21,55 CC.

50 CC. meiner FeOlösung entsprachen 19,19 CC. $K_2Cr_2O_7$lösung, demnach 21,55 CC. FeOlösung nach dem Ansatz:

$$50 : 19{,}19 = 21{,}55 : x. \; x = 8{,}2 \text{ CC.}$$
$$= 8{,}2 \text{ CC. } K_2Cr_2O_7\text{lösung.}$$

Ziehe ich diese 8,2 CC. von der im Ganzen verwandten Menge $K_2Cr_2O_7$lösung bei d = 28 CC. ab, so bleiben für das in Arbeit genommene Arsentrisufild (entsprechend 0,05001 Grm. As_2O_3, oder 10 CC. meiner As_2O_3lösung) 19,8 CC. an Kaliumbichromatlösung, welche Menge genau der Berechnung entspricht.

Sollte nun diese Art der directen Bestimmung des Arsens, resp. der arsenigen Säure, aus dem Arsentrisulfid für die Praxis von Nutzen werden, so musste sie auch für die Fällung des Arsentrisulfids aus arsensauren Salzen, bei denen stets durch die Zersetzung eines Theils H_2S ein Ueber-

schuss von Schwefel vorhanden, mit gleicher Genauigkeit auszuführen sein. Zur Erledigung dieser Frage verfuhr ich folgendermaassen:

Es wurden 4,002 Grm. As_2O_3 in wenig KHO gelöst, Chlor eingeleitet bis zur vollständigen Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure (bis ein Tropfen $KMnO_4$lösung nicht mehr entfärbt wurde), dann Salzsäure zugesetzt, zur Vertreibung des Chlors im Wasserbade erhitzt und die Lösung auf ein Liter verdünnt. 10 CC. meiner Lösung entsprachen somit 0,04648 Grm. As_2O_5 nach dem Ansatz 198 : 230 = 0,04002 : x, was sich auch erwies, denn 10 CC. meiner Lösung + HCl + H_2O mit H_2S bei 60—70⁰ drei Stunden hindurch gefällt, ergaben an As_2S_3 nach dem Ausziehen mit warmem Schwefelkohlenstoff 0,0495 Grm.; der Berechnung nach musste erhalten werden an As_2S_3 0,0497 Grm. nach dem Ansatz 230 : 246 = 0,04648 : x.

Von dieser Lösung nahm ich zwei Portionen, je 10 CC., und fällte mit Schwefelwasserstoff drei Stunden hindurch bei circa 80⁰ C. Das erhaltene, gut ausgewaschene, mit Schwefel gemengte Arsentrisulfid je einer Portion wurde in einem Kolben, mit 10 CC. meiner Quecksilberchloridlösung in Salzsäure übergossen, eine Nacht hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Masse erschien nicht so rein weiss, wie bei dem aus arseniger Säure erhaltenen Arsentrisulfid. Ich versetzte nun mit Salzsäure in bestimmtem Verhältniss, dann mit Wasser und Kaliumbichromatlösung bis zur Gelbfärbung und titrirte mit der Eisenoxydullösung (50 CC. FeO : 19,19 $K_2Cr_2O_7$).

$As_2S_3 + HgCl_2$	$K_2Cr_2O_7$	HCl	H_2O	FeO lösung.
1.	25 CC.	20 CC.	50 CC.	26,5 CC.
2.	25 «	20 «	50 «	26,5 «

Der Berechnung nach mussten 23,75 CC. an Eisenoxydullösung genügen.

Bei einer dritten und vierten Probe verfuhr ich folgendermaassen: Einmal löste ich das von 10 CC. meiner As_2O_3lösung erhaltene Arsentrisulfid nach dem Auswaschen auf dem Filter mit Ammoniak, und fällte es dann mit überschüssiger Salzsäure; das andere Mal wählte ich mässigere Temperatur bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff. Beide so erhaltene Niederschläge von Arsentrisulfid wurden nun mit 10 CC. der Quecksilberchloridlösung übergossen, wobei das aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure gefällte As_2S_3 sofort weiss wurde, das bei niedrigerer Temperatur durch H_2S gefällte nach kurzer Zeit. Ich versetzte nun beide mit noch 10 CC. Salzsäure, dann Wasser und Kaliumbichro-

matlösung wie oben, und titrirte mit Eisenoxydullösung, — wobei ich verbrauchte = 23,65 CC.

$As_2S_3 + HgCl_2$	$K_2Cr_2O_7$	HCl.	H_2O	FeO lösung
1.	25 CC.	20 CC.	50 CC.	23,65.
2.	25 «	20 «	50 «	23,7

Die Resultate waren somit genau zu nennen.

Bei den beiden früheren Versuchen hat die Dichtigkeit des bei zu hoher Temperatur mit gefallenen Schwefels (die Masse war bei der Fällung in's Sieden gerathen) die vollständige Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das Arsentrisulfid verhindert, was sich nach meinen letzten Versuchen wohl annehmen lässt.

Berechnung.

50 CC. meiner FeOlösung entsprachen

19,19 CC. $K_2Cr_2O_7$lösung.

10 CC. meiner As_2O_5lösung = 0,04648 Grm As_2O_5.

0,04648 Grm. As_2O_5 = 0,0497 Grm. As_2S_3,

0,0497 Grm. As_2S_3 = 0,04002 Grm. As_2O_3,

somit $3As_2O_3 : 2K_2Cr_2O_7$ = 0,0497 As_2S_3, resp. 0,04002 As_2O_3, : x

594 : 590,4 = 0,04002 : x

x = 0,03972 Grm. $K_2Cr_2O_7$.

0,03972 Grm. = 15,88 CC. $K_2Cr_2O_7$lösung.

Verbraucht wurden im Ganzen 23,7 CC. Eisenoxydullösung. Diese entsprechen 9,096 CC. Kaliumbichromatlösung nach dem Ansatz 50 : 19,19 = 23,7 : x; x = 9,096.

An Kaliumbichromatlösung wurden im Ganzen verwandt 25 CC. Ziehe ich davon die für die 23,7 CC. FeO lösung nöthigen Mengen, = 9,096 CC., ab, so bleiben für die 0,04002 Grm. As_2O_3 übrig 15,9 CC. Kaliumbichromatlösung, um selbige vollständig zu As_2O_5 zu oxydiren; nach der Berechnung waren 15,88 CC. nothwendig.

1) c. Bestimmung der arsenigen Säure mittelst Kaliumhypermanganats.

Zuerst war es hier meine Aufgabe, das Verhalten des Eisenoxyduls gegen Kaliumhypermanganat genau zu studiren, da ich diess als Anhalt bei der Titrirung der arsenigen Säure verwenden musste.

Meine Eisenoxydullösung enthielt im Liter 1,101 Grm., resp. nach Abzug der Kohle, 1,09769 Grm. reines metallisches Eisen und war wie früher angegeben bereitet.

20 CC. enthielten somit 0,0219 Grm. Fe.

α. FeO gegen $KMnO_4$ bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. (1 Vol : 4).

Schema der Versuchsreihe.

FeO	H_2O	H_2SO_4	$KMnO_4$lösung
20 CC.	—	—	7,15 CC.
20 «	—	—	7,05 «
20 «	—	—	7,1 «
20 «	50 CC.	—	7,15 «
20 «	50 «	—	7,1 «
20 «	—	5 CC.	7,1 «
20 «	—	5 «	7,05 «
20 «	—	8 «	7,15 «
20 «	—	10 «	7,25 «
20 «	—	10 «	7,2 «
20 «	—	15 «	7,3 «
20 «	—	15 «	7,25 «
20 «	—	20 «	7,45 «
20 «	50 CC.	20 «	7,15 »
20 «	50 «	20 «	7,1 «

Diese Versuchsreihe zeigte mir, dass ein bestimmtes Verhältniss zwischen Säure und Flüssigkeitsvolum nothwendig ist, ein starker Ueberschuss an Säure aber die Wirkung verlangsamt.

Dieselben Versuche bei Gegenwart von HCl v. 1,13 sp. Gew.

FeO	H_2O	HCl	$KMnO_4$lösung.
20 CC.	50 CC.	1 CC.	7,7 CC.
20 «	50 «	3 «	7,9 «
20 «	50 «	5 «	8,05 «
20 «	50 «	8 «	8,2 «
20 «	50 «	10 «	8,4 «

bei einer Mischung von 20 CC. FeOlösung, 200 CC. H_2O und 5 CC. HCl verbrauchte ich dieselbe Menge an $KMnO_4$-Lösung, als bei der Anwendung von H_2SO_4.

Wie aus dem Schema ersichtlich ist, erhielt ich bei denselben Mengen von FeO, bei Gegenwart von Salzsäure zu hohe Resultate, auch beeinträchtigt die Bildung des die Lösung gelb färbenden Eisenchlorids die Erkennung der Endreaction. Ich halte daher die Anwendung der Salzsäure bei diesen Titrirungen für nicht geeignet, es sei denn in grosser Verdünnung angewandt, zumal schon die Zersetzung eines Theils des

$KMnO_4$ durch Salzsäure, welche sich durch Auftreten eines Geruches nach Chlor zu erkennen gibt, Ungenauigkeiten verursachen muss. *)

β. As_2O_3 gegen $KMnO_4$.

Nach Gmelins Angabe (Handbuch der Chemie 4. Aufl. B. II S. 640) wird Kaliumhypermanganat, resp. Mn_2O_7, durch arsenige Säure nicht völlig zu Oxydul reducirt. Ein Vorversuch bestätigte mir diess, denn eine Lösung von arseniger Säure, mit $KMnO_4$lösung, Schwefelsäure und Wasser versetzt, wurde nach einiger Zeit dunkelgelbgrün, — ein Umstand, der mir die Bildung von Manganoxydsalz zu bedingen scheint.

Ich versuchte jetzt trotzdem die arsenige Säure direct mit $KMnO_4$-Lösung zu titriren, indem ich mein Hauptaugenmerk auf die Erkennung der Endreaction richtete. Die Titrirungen wurden ausgeführt einmal unter Zusatz steigender Mengen Schwefelsäure, ein anderes Mal unter Zusatz von Salzsäure, wovon ich aber sofort abstand, denn jeder Versuch mit HCl wurde durch Ausscheidung eines rothbraunen Pulvers vernichtet, indem die Reaction dadurch total unsichtbar gemacht wurde.

Schema der Versuche die Endreaction betreffend.

As_2O_3	$KMnO_4$	H_2O	H_2SO_4	Die Endreaction ist:
10 CC.	20 CC.	—	—	unsichtb. dunkelbraunroth gefärbt.
10 «	20 «	—	1 CC.	ditto
10 «	20 «	—	2 «	«
10 «	20 «	—	5 «	«
10 «	20 «	—	8 «	«
10 «	20 «	—	15 «	«
10 «	20 «	50 CC.	18 «	die Masse nahm anfangs dieselbe Farbe an, blieb dann aber deutlich violett.
10 «	20 «	50 —	24 «	
10 «	20 «	50 —	24 «	
10 «	20 «	150 —	30 «	

Die Erklärung der Endreaction wird hierbei zu sehr in das Belieben des Arbeiters gelegt, denn die Mischungen nach obigen Verhältnissen durchliefen verschiedene Farbennuancen, erst gelb, dann roth, darauf dunkelbraunroth, bevor sie das constante Violett erreichten. Diese Methode kann somit schlechterdings keine richtigen Resultate geben,

Ich versuchte nun die arsenige Säure in saurer Lösung durch einen Ueberschuss von Kaliumhypermanganat zu oxydiren, durch Eisenoxydul-

---

*) Vergl. hierzu Löwenthal u. Lenssen, Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 329 und Fresenius, ebendaselbst p. 361.

lösung wieder zu entfärben (indem ich Ueberschuss anwandte) und diesen Ueberschuss an Eisenoxydul mittelst einer auf dasselbe gestellten $KMnO_4$-Lösung zu entfernen, wodurch ich gute Resultate erzielte.

Schema der Titerstellung zwischen FeO und $KMnO_4$.

FeO	H_2O	H_2SO_4	$KMnO_4$-Lösung
20 CC.	50 CC.	10 CC.	8,6 CC.
20 „	50 „	10 „	8,7 „
20 „	50 „	10 „	8,7 „
20 „	50 „	10 „	8,7 „

Somit entsprachen 20 CC. meiner Eisenoxydullösung 8,7 CC. und 30 CC. derselben 13,05 CC. Kaliumhypermanganatlösung, nach dem Ansatz $20 : 8,7 = 30 : x$; $x = 13,05$.

Schema der Versuchsreihe.

	As_2O_3	$KMnO_4$	H_2SO_4	FeO	$KMnO_4$ bis zur Färbung
a.	10 CC.	31 CC.	10 CC.	30 CC.	0,2 CC.
b.	10 „	26 „	10 „	30 „	4,8 „
c.	10 „	26 „	10 „	30 „	4,8 „
d.	10 „	31 „	10 „	30 „	0,2 „

Berechnung.

Die Lösung der arsenigen Säure enthielt in 250 CC. 1,001 Grm. As_2O_3, folglich in

10 CC. 0,04001 Grm.

Die Eisenoxydullösung enthielt 1,1 Grm. Fe in 1000 CC., resp. nach Abzug der Kohle, 1,0967 Grm.

30 CC. meiner Eisenoxydul-Lösung entsprechen 13,05 CC. Kaliumhypermanganatlösung. Im Ganzen wurden verbraucht an $KMnO_4$-Lösung bei a und d = 31,2 CC.

bei b und c = 30,8 CC.

Ziehe ich davon ab die für die verbrauchten 30 CC. Eisenoxydullösung nöthigen Mengen, = 13,05 CC., so bleiben bei a und d 18,15 CC., bei c und b 17,75 CC. an Kaliumhypermanganatlösung für je 10 CC. in Anwendung gebrachter arseniger Säure-Lösung.

In Wechselwirkung treten 5 Aequivalent As_2O_3 mit 4 Aeq. $KMnO_4$ nach der Formel:

$$5\,As_2O_3 + 4KMnO_4 = 5As_2O_5 + 4\,MnO + 2K_2O$$

und 10 FeO mit $2KMnO_4$ nach der Formel:

$$10\,FeO + 2KMnO_4 = 5\,Fe_2O_3 + 2MnO + K_2O,$$

indem ich in beiden Fällen die völlige Reduction der Uebermangansäure zu MnO annehme; 4 Aequivalente $KMnO_4$ oxydiren somit 5 Aeq. As_2O_3 oder eine vierfache Menge FeO. Also:

$$4\ Fe : 1\ As_2O_3 = \text{Gehalt von 30 CC. FeO-Lösung} : x,$$

$$224 : 198 = 0{,}0329 : x.$$

x = 0,02908 Grm. As_2O_3. Ferner verhalten sich diese 0,02908 As_2O_3 zu den in Arbeit genommenen Mengen = 0,04001 Grm. As_2O_3, resp. 10 CC. der Lösung, wie die den 30 CC. FeO-Lösung entsprechenden Mengen $KMnO_4$-Lösung, 13,05, : x.

$$0{,}02908 : 0{,}04001 = 13{,}05 : x$$

x = 17,96 d. i. die in CC. ausgedrückte nöthige Menge $KMnO_4$-Lösung, für je 10 CC. As_2O_3-Lösung.

Der Berechnung nach waren zur Oxydation der angewandten 10 CC. arseniger Säurelösung nothwendig 17,96 CC. meiner verwandten Kaliumhypermanganatlösung. Gefunden wurden im Mittel von 4 Versuchen = 17,9 CC.

Ich kann daher diese Methode als eine genaue warm empfehlen, da sie in der Ausführung vor den oben erwähnten Fehlern schützt und sichere Resultate erzielt.

Die Versuche, wie sie vorher aufgeführt, wurden jetzt wiederholt, jedoch statt Schwefelsäure dieselben Mengen Salzsäure von 1,13 spec. Gew. verwandt.

a. Titerstellung zwischen FeO und $KMnO_4$.

FeO	H_2O	H_2SO_4	$KMnO_4$-Lösung
10 CC.	20 CC.	10 CC.	5,7 CC.
10 «	20 «	10 «	5,7 «
10 «	40 «	10 «	5,75 «
10 «	50 «	10 «	5,7 «

10 CC. meiner FeO-Lösung entsprachen demnach 5,7 CC. $KMnO_4$-Lösung.

b. As_2O_3 und $KMnO_4$ bei Gegenwart von HCl.

Diese Versuche wurden in derselben Art ausgeführt wie bei Schwefelsäure, indem die 10 CC. arseniger Säurelösung nach Zusatz von bestimmten Mengen Salzsäure, mit $KMnO_4$-Lösung bis zur deutlichen violetten Färbung versetzt wurden, dann mit Eisenoxydullösung entfärbt und der letzte Ueberschuss an FeO durch $KMnO_4$ bis zur Färbung oxydirt wurde.

Schema der Versuchsreihe.

As_2O_3	$KMnO_4$	HCl	FeO	$KMnO_4$ bis zur Färbung	
10 CC.	40 CC.	10 CC.	30 CC.	6,45	a.
10 «	40 «	10 «	30 «	6,4	b.
10 «	40 «	10 «	30 «	6,45	c.
10 «	50 «	10 «	42 «	3,4—	d.
10 «	50 «	10 «	50 »	7,85	e.
10 «	50 «	10 «	50 «	7,9—	f.

Demnach wurden an $KMnO_4$-Lösung im Ganzen verbraucht bei a, b, und c. = 46,45. Ziehe ich davon die für die angewandten 30 CC. FeO-Lösung nöthige Menge, 17,1 CC., ab, so restiren für die in Arbeit gebrachten 10 CC. As_2O_3-Lösung 29,35 CC. an $KMnO_4$-Lösung, die auch nach der Berechnung (29,4 CC.) nothwendig sind.

Berechnung.

Die FeO-Lösung enthielt in 30 CC. Grm. 0,0329 Grm. Fe, somit
in 42 CC. 0,046 Grm. Fe und
in 50 CC. 0,0548 Grm.

30 CC. FeO-Lösung entsprechen 17,1 CC. meiner Kaliumhypermanganatlösung,
somit 42 CC. FeO-Lösung 23,94 CC. $KMnO_4$-Lösung und
50 « « 28,5 « «

Die arsenige Säurelösung enthielt in
10 CC. 0,05001 Grm. As_2O_3.

Für die Versuche a, b und c stellt sich die Berechnung folgendermaassen:

$$224 : 198 = 0{,}0329 : x$$

x = 0,02908 = der in Grammen ausgedrückten Menge As_2O_3.

$$0{,}02908 : 0{,}05001 = 17{,}1 : x$$

x = 29,4 = der in CC. ausgedrückten Menge an Kaliumhypermanganatlösung, die für je 10 CC. arseniger Säurelösung nöthig ist. Gefunden wurden 29,35 CC.

Für Versuch d. erhielt ich dasselbe Resultat:

$$\text{denn } 224 : 198 = 0{,}046 : x$$

$$x = 0{,}0406.$$

$$0{,}0406 : 0{,}05001 = 23{,}94 : x$$

x = 29,48 CC. $KMnO_4$ für 10 CC. As_2O_3-Lösung.

Gefunden wurden 53,40—23,94 = 29,46 CC.

Ebenso bei den Versuchen e und f,

$$\text{denn } 224 : 198 = 0{,}0548 : x,$$
$$x = 0{,}0484.$$
$$0{,}0484 : 0{,}05001 = 28{,}5 : x,$$
$$x = 29{,}4.$$

Gefunden wurden 57,8 — 28,5 = 29,3 CC. an Kaliumhypermanganatlösung, die für die 10 CC. arsenige Säurelösung, entsprechend 0,05001 Grm. As_2O_3, nothwendig sind.

Nach diesen meinen vorliegenden wiederholt angestellten Versuchen glaube ich zu der Aussage berechtigt zu sein:

Arsenige Säure ist durch einen Ueberschuss von Kaliumhypermanganatlösung sowohl in salzsaurer als schwefelsaurer Lösung vollständig in Arsensäure überzuführen, indem man genau so verfährt, wie ich bei meinen Versuchen angeführt habe.

Ich bemerke jedoch, dass bei Anwesenheit von Salzsäure grössere Mengen von $KMnO_4$-Lösung zuzusetzen sind, als es bei einer rein schwefelsauren Lösung nothwendig ist.

Die Titerstellung zwischen Eisenoxydul und $KMnO_4$-Lösung ist jedoch nur correct in schwefelsaurer Lösung.

Meine Kaliumhypermanganatlösung bewahrte ich unverändert in einer der Spritzflasche ähnlich vorgerichteten Flasche, welche vor Staub schützte und das Schäumen sicher vermied, denn um einzufüllen in die Bürette, hält man selbige schief und bläst in die Spritzflasche, — wobei der Strahl dann schraubenförmig in die Bürette einfliesst.

Ein letzter Versuch, die arsenige Säure durch Uebermangansäure in schon fertig titrirten Lösungen zu bestimmen, ergab unsichere Resultate, wie nachfolgendes Schema zeigt:

As_2O_3	$KMnO_4$	HCl	FeO	$KMnO_4$ bis zur Färbung
10 CC.	50 CC.	10 CC.	50 CC.	7,3 a.
10 «	50 «	10 «	50 «	7,0 b.
10 «	50 «	10 «	50 «	6,7 c.
10 «	50 «	10 «	50 «	6,2 d.

In dem Becherglase, in dem Versuch a ausgeführt war, wurde — ohne Entleerung des Inhaltes desselben — Versuch b ausgeführt u. s. f. Ich verbrauchte mit jedem Versuch abnehmende Mengen an $KMnO_4$-Lösung bis zum Eintreffen der Endreaction.

2) Bestimmung der Arsensäure mittelst essigsauren Uranoxyds.

Wie bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranoxyd, so gründet sich diese Bestimmung der Arsensäure auf die Bildung einer constanten, unter gewissen Umständen auftretenden Verbindung derselben mit Uranoxyd.

Wie schon bekannt, entsteht, wenn essigsaures Uranoxyd in Gegenwart von freier Essigsäure mit einer phosphorsäurehaltigen Lösung in Berührung kommt, eine in Essigsäure unlösliche Verbindung von der Formel: $(UO)_2 HPO_4 + 4 H_2O$, wobei sämmtliche Phosphorsäure gefällt wird; bei Gegenwart von Ammonsalzen entsteht ein Niederschlag von der Formel:

$(UO)_2 NH_4 PO_4 +$ aq. Uranammoniumphosphat. Ebenso verhält es sich mit der Arsensäure, es entsteht unter obigen Umständen Uranammoniumarseniat von der Formal $(UO)_2 NH_4 AsO_4 +$ aq.

Boedeker hat einige kurze Versuche über die Titrirung von Arsensäure mittelst essigsauren Uranoxyds veröffentlicht, s. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 117. S. 198, bei denen er, abgesehen von erheblichen Correctionen, sehr gute Resultate erhielt. Ich habe diese Methode nach verschiedenen Richtungen geprüft, kann sie aber durchaus nicht für eine so geeignete halten.

Zum Zwecke der Prüfung stellte ich mir dar:

1) Eine Lösung von Uranacetat. Etwa 32,5 Grm. des krystallisirten Salzes wurden in Wasser zum Liter gelöst.

2) Eine kalt gesättigte Lösung von Natriumacetat in Wasser.

3) Eine von brenzlichen Stoffen freie reine Essigsäure (durfte $KMnO_4$-Lösung nicht entfärben), enthaltend $= 29\,\%$ $C_2H_4O_2$.

4) Eine Lösung von Natriumphosphat in Wasser von bekanntem Gehalt an P_2O_5.

Es wurde von reinem krystallisirtem (nicht verwittertem) Salz ausgegangen, entsprechend der Formel $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$, welches ich fein gepulvert durch Pressen zwischen Fliesspapier trocknete.

10,085 Grm. wurden dann in Wasser zum Liter gelöst. Von dieser Lösung entsprachen somit 50 CC. 0,1 Grm. P_2O_5.

5) Eine Lösung von Arsensäure von bekanntem Gehalt. 4,002 Grm. reiner arseniger Säure wurden in Kalilauge gelöst, zum Behufe der Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure Chlor eingeleitet

(bis ein Tropfen $KMnO_4$-Lösung nicht mehr entfärbt wurde), dann Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, zur Vertreibung des Chlors im Wasserbade erhitzt und die Lösung auf ein Liter verdünnt.

1000 CC. dieser Lösung enthalten somit

4,6487 Grm. As_2O_5, 10 CC. 0,04648. Grm.,

was ich auch constatirte wie folgt:

Es wurden 10 CC. der gestellten Lösung mit Salzsäure und Wasser versetzt, bei 60—70° durch Schwefelwasserstoff drei Stunden hindurch gefällt, wobei Arsentrisulfid + Schwefel erhalten wurde.

Der erhaltene Niederschlag wurde auf ein vorher gewogenes Filter abfiltrirt, ausgewaschen und scharf getrocknet; alsdann wurde derselbe, zur Entfernung des beigemengten Schwefels, mit vorher in einem Becherglas erwärmtem Schwefelkohlenstoff (circa 40 CC.) tropfenweise ausgezogen, darauf so lange getrocknet und gewogen, bis zwei übereinstimmende Wägungen erhalten wurden. Ich erhielt $As_2S_3 = 0,0496$ Grm.

Nach der Berechnung musste ich erhalten

0,0497 Grm. As_2S_3, denn:

$$230 : 246 = 0,04648 : x$$
$$x = 0,04971.$$

Den Wirkungswerth meiner Uranacetatlösung mit der Lösung des Natriumphosphats (50 CC. = 0,1 Grm. P_2O_5) stellte ich so, dass 1 CC. meiner Uranlösung 0,005 Grm. P_2O_5 anzeigte. 50 CC. meiner Natriumphosphatlösung würden demnach 20 CC. der Uranlösung verbrauchen. Zur Entscheidung, ob sämmtliche Phosphorsäure gefällt war, wählte ich die überaus empfindliche Reaction der Uranoxydsalze mit K_4FeCy_6.

Schema der Versuchsreihe.

Na_2HPO_4	$C_2H_4O_2$	$C_2H_3(UO)O_2$
50 CC.	5 CC.	18,2 CC.
50 «	5 «	22,5 «
50 «	5 «	22,5 «
50 «	5 «	21,4 «
50 «	5 «	20,25 «
50 «	5 «	20,05 «
50 «	5 «	20 «
50 «	5 «	20 «

Die Stellung musste mit Vorsicht ausgeführt werden, weshalb ich nach der ersten Verdünnung einen Theil der Uranlösung zurückbehielt,

mit der ich dann, in kleinen Portionen zugesetzt, sehr bald zum Schluss kam, wie vorstehendes Schema zeigt.

50 CC. meiner Natriumphosphatlösung verbrauchten somit genau 20 CC. meiner Lösung von Uranacetat.

20 CC. Uranlösung fällen also 0,1 Grm. P_2O_5,
1 « « = 0,005 Grm. P_2O_5,
da 20 : 0,1 = 1 : x; x = 0,005.

Ich ging nun zur Bestimmung der Arsensäure über, wobei ich als Endpunkt ebenfalls das Eintreffen der Uranferrocyanidreaction benutzte. Es wurden dabei folgende Versuche ausgeführt:

Die Lösung der Arsensäure war eine salzsaure und wurden je 20 CC. derselben jedesmal vorher mit Ammoniak neutralisirt, dann mit steigenden Mengen Essigsäure versetzt, s. Schema.

a. Titrirungen der As_2O_5 bei Gegenwart von freier Essigsäure.

As_2O_5	Ammon.	$C_2H_4O_2$	Uranlösung
20 CC.	1,9 CC.	2 CC.	11,35 CC.
20 «	1,9 «	2 «	11,4 «
20 «	1,9 «	5 «	11,3 «
20 «	1,9 «	8 «	11,2 «
20 «	1,9 «	10 «	11,25 «
20 «	1,9 «	20 «	11,25 «

b. Verstärkudg der Ammon-Mengen.

As_2O_5	Ammon	$C_2H_4O_2$	Uranlösung
20 CC.	3 CC.	5 CC.	11,45 CC.
20 «	3 «	5 «	11,5 «
20 «	5 «	10 «	11,8 «
20 «	10 «	15 «	12,0 «
20 «	15 «	10 «	12,1 «

Reines Wasser mit Essigsäure angesäuert (in den obigen Verhältnissen), gebrauchte nur wenige Tropfen der Uranlösung, um die braune Reaction deutlich zu zeigen.

Sodann titrirte ich eine Mischung von Wasser, Ammoniak und Essigsäure in denselben Volumen wie oben, wodurch nachstehende Correctionen nothwendig wurden für Schema b, bei grösserem Zusatz von Ammoniak.

H_2O	Ammon	$C_2H_4O_2$	Uranlösung
20 CC.	3 CC.	5 CC.	0,3 CC.
20 «	3 «	8 «	0,35 «
20 «	6 «	10 «	0,5 «
20 «	10 «	15 «	0,7 «
20 «	15 «	30 «	1,05 «
20 «	15 «	30 «	1,1 «

Die Menge des zugefügten Ammoniaks, resp. die Menge des sich bildenden Ammoniumacetats ist also von grossem Einfluss und hat man darauf Rücksicht zu nehmen. Ferner ist es nothwendig, die Masse die ganze Zeit des Versuches hindurch stark zu erwärmen. Ich stellte das Gefäss mit der zu titrirenden Masse immer in Wasser und liess diess kochen. Es zeigte sich nämlich bei verschiedenen zugesetzten Ammoniakmengen auf Zusatz von Uranacetatlösung zu der Arsensäurelösung in der Kälte nur Trübung, und war die Fällung erst nach längerem Kochen eine vollständige.

c. Titrirungen der Arsensäure bei Gegenwart von neutralem Natriumacetat.

Dazu verwandte ich eine kalt gesättigte Lösung von Natriumacetat in H_2O.

As_2O_5	Ammon.	$C_2H_4O_2$	$C_2H_3NaO_2$	Uranlösung
20 CC.	3 CC.	5 CC.	5 CC.	12,5 CC.
20 «	3 «	5 «	5 «	12,55 «
20 «	3 «	5 «	10 «	12,75 «
20 «	3 «	5 «	10 «	12,85 «
20 «	3 «	5 «	15 «	13 «
20 «	3 «	5 «	15 «	13,5 «
20 «	3 «	5 «	20 «	13,7 «

Schema der Correctionen zu c.

H_2O	Ammon.	$C_2H_4O_2$	$C_2H_3NaO_2$	$(UO)C_2H_3O_2$
20 CC.	3 CC.	5 CC.	5 CC.	0,6 CC.
20 «	3 «	5 «	10 «	0,9 «
20 «	3 «	5 «	10 «	0,85 «
20 «	3 «	5 «	15 «	1,8 «
20 «	3 «	5 «	15 «	1,9 «
20 «	3 «	5 «	20 «	2,1 «

Diese verschiedenen Versuche wurden ebenfalls immer in einer der Siedhitze des Wassers fast gleich hohen Temperatur ausgeführt, denn in der Kälte trat hierbei wenigstens in den ersten 3—4 Minuten keine Trübung ein.

Jetzt studirte ich noch die Einwirkung des Natriumacetats auf die Uranacetatlösung wie folgt: Zuerst versetzte ich reines Wasser bei circa 90^0 mit $C_2H_4O_2$ und liess Uranlösung zu; schon 2 Tropfen zeigten mir deutlich die Reaction mit K_4FeCy_6lösung. Ein Zusatz von 5 CC. Natriumacetatlösung liess die Endreaction verschwinden (trat selbst nach 5 Minuten nicht wieder ein), welche dann wieder nach 4—5 Tropfen Uranlösung erschien; — so bestätigte sich der Versuch mehrere Male.

Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch bei Lösungen von Natriumchlorid und Ammoniumchlorid. Genannte Salze veranlassen daher bedeutende Ungenauigkeiten bei den Titrirungen.

Berechnung.

1000 CC. meiner As_2O_5lösung enthielten 4,6487 Grm. As_2O_5,

20 CC. somit 0,09297 Grm. As_2O_5.

1 CC. meiner Uranacetatlösung zeigte an 0,005 Grm. P_2O_5,

$$\text{daher } P_2O_5 : As_2O_5 = 0,005 : x,$$

$$x = 0,00809.$$

$$142 : 230 = 0,005 : x,$$

$$x = 0,00809.$$

1 CC. meiner Uranlösung entspricht also 0,00809 Grm. As_2O_5, daher entsprechen 20 CC. meiner As_2O_5lösung 11,4 CC. Uranacetatlösung nach dem Ansatz:

$$0,00809 : 1 = 0,09297 : x$$

$$x = 11,4.$$

Im Mittel hatte ich gefunden bei der Versuchsreihe a 11,3 CC.

Die Resultate der anderen Versuchsreihen weichen aber bedeutend ab. Somit glaube ich berechtigt zu sein, diese Methode der Arsenbestimmung als eine unsichere und für die Praxis nicht vortheilhafte bezeichnen zu dürfen.

Zur Analyse des holzessigsauren Kalkes.

Von

Dr. E. Luck.

In Folge der sich immer mehr ausbreitenden Verwendung der Essigsäure in der chemischen Industrie und der dadurch sich steigernden Fabrikation derselben sowie ihrer Salze, namentlich des essigsauren Kalkes aus Holzessig, trat an die analytische Chemie die Forderung heran, ein Verfahren zu ermitteln, um den Essigsäuregehalt des in den Handel gebrachten rohen holzessigsauren Kalkes genau festzustellen.

Diese Aufgabe lässt sich bis zu einem gewissen Grade wohl leicht dadurch lösen, dass man den zu prüfenden essigsauren Kalk mit verdünnter Phosphorsäure destillirt und diese Destillation unter Zufügung von 50 CC. Wasser zum fast trockenen Rückstande 3—4mal wiederholt, die vereinigten Destillate auf 250 CC. bringt und mit Normalnatronlauge titrirt. Dieses von Fresenius in dieser Zeitschrift, Band 5, pag. 315 angegebene Verfahren genügte jedoch den Ansprüchen der Techniker und Consumenten nicht mehr unter allen Umständen, nachdem die Beobachtung gemacht wurde, dass in dem sauren Destillationsprodukte des Holzes nicht unbeträchtliche Mengen der höheren Homologe der Essigsäure, namentlich Propion- und Buttersäure, enthalten sind, welche die Essigsäure in alle daraus dargestellten Verbindungen hartnäckig begleiten. Es trat daher in manchen Fällen die Nothwendigkeit ein, deren Betrag zu bestimmen und von dem durch Titrirung ermittelten Gehalte der Essigsäure oder ihrer Salze in Abzug zu bringen.

Nun sind aber die Eigenschaften der aneinander gränzenden Glieder der Essigsäurereihe in allen Beziehungen so wenig verschieden und bieten auch die Verhältnisse der Löslichkeit der Salze in Wasser gar keine Handhabe zur quantitativen Trennung derselben dar. Vor allen Dingen erschien daher die Anwendung einer anderen Flüssigkeit als Trennungsmittel nothwendig, und nach vielen Versuchen bezüglich der Wahl der anzuwendenden Salze und eines Trennungsmittels derselben, blieb ich bei den Barytsalzen und ihrer Trennung durch absoluten Alkohol stehen.

Die Berechtigung zu dieser Wahl liegt in den nachfolgenden Löslichkeitsbestimmungen des ameisensauren, essigsauren, propionsauren und buttersauren Baryts in absolutem Alkohol.

In einer Retorte, deren Hals nach aufwärts gerichtet und mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden

a) fein gepulverter, trockner, ameisensaurer Baryt,
b) « « « essigsaurer «
c) « « « propionsaurer «
d) « « « buttersaurer «

mit absolutem Alkohol längere Zeit ($^1/_2$—$^3/_4$ Stunde) gekocht, dann, nachdem der Retorteninhalt auf 30° C. erkaltet war, die alkoholische Lösung eines jeden Salzes von dem ungelösten Ueberschuss durch ein bedecktes faltiges Filter abfiltrirt, und die gewogenen Lösungen in Platinschalen bei sehr gelinder Wärme im Waśserbade verdampft. Die Verdampfungsrückstände wurden in den Schalen bei 100° C. getrocknet und gewogen. Hieraus ergab sich, dass:

100 Grm. absoluter Alkohol lösen 0,0055 Grm. ameisensauren Baryt.
100 « « « « 0,0284 « essigsauren « .
100 « « « « 0,2610 « propions. « .
100 « « « « 1,1717 « butters. « .

Setzt man die Löslichkeit des essigs. Baryts = 1,
so ist die des ameisensauren Salzes . . = 0,2,
die des propionsauren . . . . = 9,
die des buttersauren Baryts . . . . . . = 41.

Dieser bedeutende Unterschied in der Löslichkeit der genannten Salze liess ein annähernd befriedigendes Resultat für die Trennung und Bestimmung der Essigsäure neben ihren Homologen erwarten, namentlich wenn die durch den angewandten Alkohol gelöste, und in Folge der nun festgestellten Löslichkeit bekannte, Menge von essigsaurem Baryt in Abzug gebracht würde.

Zur Bestimmung der in alkoholische Lösung gegangenen Barytsalze glaubte ich die Barytbestimmung als schwefelsaurer Baryt der blosen Wägung des Verdampfungsrückstandes der alkoholischen Auskochungen vorziehen zu dürfen.

Zunächst war es jedoch nothwendig, sich darüber zu vergewissern, ob in dem holzessigsauren Kalke Ameisensäure enthalten und daher auf dieselbe Rücksicht genommen werden müsse.

Zu diesem Zwecke wurden circa 6 Grm. holzessigsaurer Kalk auf die schon erwähnte Weise mit Phosphorsäure und Wasser wiederholt destillirt, mit Baryt gesättigt und filtrirt. Dieses Filtrat reducirte allerdings Silber- und Sublimatlösung. Da jedoch die Möglichkeit vorlag, dass diese Wirkung von anderen Körpern herrühren könne, und andererseits die äusserst geringe Löslichkeit des ameisensauren Baryts in abso-

lutem Alkohol zur Erwartung berechtigte, dass derselbe, — wenn in bemerkbarer Menge vorhanden, — grösstentheils bei dem essigsauren Baryt zurückbleiben würde, wenn man das Gemenge der Salze mit absolutem Alkohol behandelte, so wurde das mit Baryt gesättigte und zur Trockne verdampfte Destillat mit je 50 CC. absolutem Alkohol 3mal ausgekocht und die filtrirte Flüssigkeit sowie das ungelöste Barytsalz einer Prüfung auf Ameisensäure unterworfen.

Was nun das ungelöste Barytsalz betrifft, so wurde es getrocknet, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure der Baryt ausgefällt und die Flüssigkeit abfiltrirt. — Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber gaben beim Erwärmen mit dieser Flüssigkeit keine Spur einer Reaction auf Ameisensäure.

Die weingeistigen Auskochungen dagegen, zur Trockne verdampft, und nochmals mit einer geringen Menge absolutem Alkohol behandelt, gaben auf gleiche Weise geprüft eine beträchtliche Reduction. In Anbetracht der geringen Löslichkeit des ameisensauren Baryts in absolutem Alkohol ist es aber in hohem Grade wahrscheinlich, dass diese reducirende Wirkung hauptsächlich durch die höheren Homologen oder deren in Alkohol leicht lösliche Verunreinigungen hervorgebracht wurde, gewiss dagegen ist es, dass beträchtlichere in die Wagschale fallende Mengen von ameisensaurem Baryt nicht vorhanden waren, weil solche sich in der in absolutem Alkohol unlöslichen Partie hätten finden müssen. Die Möglichkeit, dass geringe Spuren dieses Salzes in die alkoholische Lösung ungeschmälert hätten übergehen können, muss zwar zugegeben werden, aber wenn man die sehr geringe Löslichkeit desselben in absolutem Alkohol in's Auge fasst, so erhellt, dass man durch Nichtberücksichtigung derselben nur einen sehr geringen Fehler macht. Es wurde daher bei den nachfolgenden Versuchen auf Ameisensäure keine Rücksicht genommen.

Zur Prüfung der Methode wurde eine Mischung bereitet von:

	0,436 Grm.	trockenem, feingepulvertem,	propionsaurem,
	0,423 «	« «	buttersaurem,
u. circa	2,00 «	« «	essigsaurem Baryt.

Dieselbe wurde in einen trocknen Kolben gebracht und

a) mit 230 Grm. absolutem Alkohol auf gleiche Weise wie bei den obigen Löslichkeitsbestimmungen mit absolutem Alkohol ausgekocht, das Filtrat abdestillirt und in dem Verdampfungsrückstande desselben der Baryt als schwefelsaurer Baryt bestimmt,

b) Das bei der Behandlung a ungelöst gebliebene Salzgemenge wurde nochmals mit 100 Grm. absolutem Alkohol ausgekocht und im Filtrate in gleicher Weise der Baryt bestimmt.

Es wurden erhalten:

aus der 1. Auskochung	(a)	0,606 Grm. BaO, SO_3
« « 2. «	(b)	0,116 « « «
zusammen		0,722 Grm. schwefels. Baryt.

In 230 Grm. absolutem Alkohol lösen sich aber nach obiger Löslichkeitsbestimmung 0,0653 Grm. essigs. Baryt, entsprechend 0,0594 Grm. schwefels. Baryt.

In 100 Grm. absolutem Alkohol lösen sich 0,0284 Grm. BaO, $\bar{A}$, entsprechend 0,0259 Grm. schwefels. Baryt.

Die Correction für die zusammen angewandten 330 Grm. absoluten Alkohols beträgt daher 0,0594 + 0,0259 Grm. = 0,0853 Grm. schwefelsauren Baryts.

Diese abgezogen von den erhaltenen 0,7220 Grm., bleiben 0,6367 Grm. schwefelsaurer Baryt als Werth für die Barytsalze der Propion- und Buttersäure.

Die genommenen 0,436 Grm, BaO $\overline{Pr}$. hätten geben müssen

	0,3590 Grm. BaO, SO_3,
0,423 Grm. BaO, $\overline{Bu}$ aber	0,3169 « « «,
beide zusammen	0,6759 Grm. schwefels. Baryt,

und demnach entsprachen die nach Abzug der Correktion bleibenden 0,6367 Grm. schwefelsaurer Baryt 0,8089 Grm. butter- und propionsaurem Baryt, während die Summe der beiden zugesetzten Salze 0,859 Grm. betrug.

Es hatte demnach ein Verlust von 0,050 Grm. stattgefunden, oder in Procenten ausgedrückt, wurden von dem Gemenge beider Salze 94,17 % erhalten und 5,83 % verloren.

Nachdem hierdurch der Beweis geliefert war, dass für das Bedürfniss der Industrie und des Handels die Methode wohl (in Ermangelung einer besseren) anwendbar sein dürfte, wurde zur Analyse eines aus einer Holzessigfabrik stammenden essigsauren Kalkes geschritten. Es wurden 7,4756 Grm. holzessigsaurer Kalk mit 70 CC. verdünnter Phosphorsäure (von 1,2 sp. G.) und 50 CC. Wasser bei aufwärtsgerichtetem Retortenhalse im Sandbade destillirt und der Rückstand nach Zufügung von je 50 CC. Wasser noch 4mal einer Destillation bis beinahe zur Trockne

unterworfen. Die vereinigten Destillate wurden mit Barytwasser genau neutralisirt, bis auf etwa 30 CC. abgedampft und die heisse Flüssigkeit mit absolutem Alkohol bis zur anfangenden Trübung versetzt. Das nach 12 Stunden auskrystallisirte Salz wurde durch Coliren abgeschieden und die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat, durch den erwähnten Zusatz des absoluten Alkohols von dem grösseren Theil des essigsauren Baryts befreit, wurde in einer Retorte zum grösseren Theil abdestillirt und schliesslich in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Bei 100° C. getrocknet wog der Rückstand 3,711 Grm. Hierin musste aller vorhandene propion- und buttersaure Baryt — mit einer grösseren Quantität essigsaurem Baryt gemengt — enthalten sein.

Es wurde derselbe in 2 Röhrchen abgefüllt und zu 2 getrennten Analysen verwendet.

1) 1,866 Grm. desselben wurden in mehrerwähnter Weise mit 700 Grm. absolutem Alkohol ausgekocht und das in Lösung gegangene Barytsalz bestimmt.

Es wurden erhalten . . .	0,3234 Grm.	BaO, SO_3.
Hiervon ab die Correction für 700 Grm. Alkohol mit .	0,1816 «	« «
bleiben	0,1418 Grm.	schwefels. Baryt.

Umgerechnet auf die obigen 3,711 Grm. concentrirtes Barytsalzgemenge werden sie zu 0,2819 Grm. BaO, SO_3, welche den Gehalt an Homologen der Essigsäure in den angewandten 7,4756 Grm. essigsaurem Kalke repräsentiren. Drückt man diese 0,2819 Grm. BaO, SO_3 durch eine aequivalente Menge von essigsaurem Kalke aus, so beträgt diese 0,1911 Grm., und bezogen auf 7,4756 Grm. Substanz ergeben sich 2,55 pC. essigs. Kalk, welche von dem durch directes Titriren gefundenen Gehalte an flüchtigen Säuren oder deren Kalksalzen abgezogen werden müssen.

2) Um die Frage zu entscheiden, wie viel absoluter Alkohol angewendet werden muss, um vollständig, aber doch unter Vermeidung einer unnöthigen Menge desselben, den propion- und buttersauren Baryt zu lösen, wurde das Verfahren abgeändert.

Es wurden von den erwähnten 3,711 Grm. der Barytsalze 1,140 Grm. 4mal nacheinander mit je 50 Grm. absolutem Alkohol ausgekocht, indem jedesmal — nach dem Erkalten auf 30° C. — filtrirt und das Ungelöste wieder mit 50 CC. Alkohol ausgekocht wurde. Man erhielt so 4 gesonderte Filtrate, welche einzeln im Wasserbade in Platinschalen

verdampft, bei 100⁰ C. getrocknet, gewogen, dann in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure gefällt und bestimmt wurden.

	Barytsalz.	schwefels. Baryt.
Die 1. Auskochung lieferte	0,1160 Grm.	0,0832 Grm.
« 2. « «	0,0370 «	0,0270 «
« 3. « «	0,0165 «	0,0128 «
« 4. « «	0,0162 «	0,0130 «
zusammen	—	0,1350 Grm. BaO, SO_3.
Hiervon ab die Correction für 200 Grm. absoluten Alkohol mit		0,0519 « « «
bleiben		0,0831 Grm. BaO, SO_3.

Umgerechnet auf 3,711 Grm. concentrirtes Barytsalzgemenge, werden sie zu 0,270 Grm. BaO, SO_3; für 7,4756 Grm. genommenen essigsauren Kalk ergibt sich ein Abzug von 0,183 Grm. oder in Procenten 2,45 Proc.

Wenn man die Resultate der dritten und vierten Auskochung mit der Löslichkeit des essigsauren Baryts in absolutem Alkohol vergleicht, so nimmt man sogleich wahr, dass mit der zweiten Auskochung das Ziel fast schon erreicht wurde und dass bei der dritten und vierten fast nur essigsaurer Baryt in Lösung ging.

3) Zur Controle wurde noch eine dritte Bestimmung einer neuen Quantität desselben essigsauren Kalkes vorgenommen, jedoch mit der Modification, dass die theilweise Abscheidung des essigsauren Baryts unterblieb.

Es wurden demnach 5,0312 Grm. Substanz auf angegebene Weise mit Phosphorsäure destillirt, das Destillat mit BaO gesättigt, zur Trockene verdampft und der ganze Rückstand nach dem Zerreiben mit 800 Grm. absolutem Alkohol ausgekocht, und die gelösten Salze mit SO_3 bestimmt.

Es wurden erhalten . . .	0,3900 Grm. BaO, SO_3
hiervon ab Correction für 800 Grm. Alkohol = . . .	0,2072 « « «
bleibt	0,1828 Grm. BaO, SO_3,

woraus sich ein Abzug von 2,46 Proc. am essigsauren Kalke berechnet.

Demnach werden die in dem untersuchten holzessigsauren Kalke enthaltenen Homologen der Essigsäure ausgedrückt:

nach 1) durch Abzug von	2,55 Proc. essigs. Kalk
« 2) « « «	2,45 « « «
« 3) « « «	2,46 « « «
im Mittel durch Abzug von	2,50 Proc. essigs. Kalk.

Wie man sieht, lässt die Uebereinstimmung dieser Zahlen nichts zu wünschen übrig. Die weitere Benutzung derselben erhellt aus nachstehendem Beispiele.

Wird das Resultat der directen Titrirung des Gesammt-Säuregehalts in Procenten vom essigsauren Kalk ausgedrückt, so ergibt das zu obigen Analysen verwandte Material

	79,85 Proc.	essigsauren Kalk,
hiervon ab	2,50 «	essigsaurer Kalk für die Homologen der Essigsäure,
bleibt netto	77,35 Proc.	essigsaurer Kalk.

Ueber die Trennung des Zinks vom Nickel.

Von

A. Klaye und **A. Deus.**

Bei der Ausführung verschiedener Analysen von Münzen, welche Zink und Nickel in grösserer Menge enthielten, kamen wir, je nachdem wir eine oder die andere der empfohlenen Trennungsmethoden anwandten, zu abweichenden Resultaten.

Deshalb unternahmen wir, aufgefordert von Herrn Geh. Hofrath Dr. R. Fresenius, eine genaue Prüfung sämmtlicher Methoden, welche wir über die Trennung des Zinks vom Nickel in den Zeitschriften veröffentlicht fanden, und theilen das Resultat dieser Untersuchungen nachstehend mit.

Um einen festen Anhaltspunkt für unsere Arbeiten zu erhalten, suchten wir uns vor Allem in den Besitz einer chemisch reinen Nickel- und Zink-Lösung, deren Gehalt an Metall uns genau bekannt war, zu setzen. Dieselben wurden auf die nachstehend beschriebene Weise erhalten.

I. Darstellung einer Nickel-Lösung von bekanntem Gehalt.

Von allen Nickel-Salzen schien uns für unsern Zweck das schwefelsaure Nickeloxydul-Kali am tauglichsten zu sein, seine Zusammensetzung $NiO, KO, 2SO_3 + 6aq$, ist genau bekannt, und aus dem chemisch reinen Präparat eine Lösung von bekanntem Gehalt darzustellen, bietet keine Schwierigkeiten dar.

Da aber alle uns zu Gebote stehenden Nickel-Verbindungen durch Kobalt verunreinigt waren, so mussten wir zuerst zur Reindarstellung des Salzes schreiten.

Eine Lösung von vorhandenem schwefelsaurem Nickeloxydul-Kali wurde dargestellt und zwei Wochen lang oft wiederholt mit $KO, NO_3 + \bar{A}$ gefällt. Erst nach Verlauf der genannten Zeit erhielten wir keine Reaction auf Kobalt mehr. Die so erhaltene, durch KO, NO_3, $\bar{A}$ u. s. w. sehr verunreinigte Lösung wurde durch reines kohlensaures Kali gefällt und der Niederschlag von kohlensaurem Nickeloxydul so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirte. Zu dem in Wasser suspendirten Niederschlage wurde verdünnte reine Schwefelsäure zugegeben, bis sich Alles gelöst hatte, sodann wurde eine der verbrauchten gleiche Menge Schwefelsäure und die hieraus berechnete nöthige Quantität kohlensaures Kali zugefügt, so dass wir nunmehr mit Sicherheit annehmen konnten, eine reine Lösung des Salzes zu besitzen. Dieselbe wurde zur Krystallisation gebracht, die erhaltenen Krystalle so viel als möglich von der Mutterlauge getrennt, auf einem Trichter mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Angewandt wurden 34,871 Grm. dieses Salzes, sie wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter gebracht.

Um aber in Bezug auf die Reinheit ganz sicher zu gehen, bestimmten wir noch Wasser, Nickeloxydul und Schwefelsäure wie folgt:

1) Wasserbestimmung.

Angewandt 1,2544 Grm. $NiO, KO, 2SO_3 + 6aq$.
Wasserverlust 0,3098 »
» 24,70 Proc. statt 24,701 Proc.

Bei der Wasserbestimmung muss eine Hitze, die eben bis zum beginnenden Schmelzen des Salzes hinreicht, angewandt werden, die Farbe desselben geht dabei von Grün in Gelb über.

2) Nickeloxydul-Bestimmung.

Angewandt 30 CC. Lösung.
Erhalten 0,1408 Grm. Ni-Metall.
» 17,108 Proc. NiO statt 17,154 Proc. NiO.

3) Schwefelsäure-Bestimmung.

Angewandt 30 CC. Lösung.
Erhalten 0,3832 Grm. SO_3.
» 36,630 Proc. SO_3 statt 36,594 Proc. SO_3.

II. Darstellung einer Zink-Lösung von bekanntem Gehalt.

Reines Zinkoxyd wurde geglüht, bis es constantes Gewicht zeigte, 6,551 Grm. in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 1 Liter gebracht.

Die Bestimmung der Lösung ergab in 30 CC. 0,1963 Grm. statt 0,1965 Grm. ZnO.

Im Besitze dieser Lösungen, deren Richtigkeit constatirt war, wandten wir uns nunmehr zur Prüfung der verschiedenen Trennungs-Methoden.

Im Ganzen fanden wir deren fünf auf und zwar:

1) Methode von Berzelius (Berzelius Jahresbr. **21**. 144).
2) « « Ullgren (« « , **21**. 145).
3) « « Brunner (Ann. d. Chem. u. Pharm. **80**. 364).
4) « « Wöhler (« « , « « **89**. 376).
5) « « Smith, wesentlich umgestaltet von Brunner, (Dingler pol. Journ. **150**. 369). (Chem. Centralbl. 1859. **26**).

1) Methode von Berzelius.

Die gewogenen Oxyde werden in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Kalilauge gefällt. Dadurch geht der grösste Theil des Zinkoxyds in Lösung, das erhaltene Gemenge von NiO und ZnO wird getrocknet, geglüht, gewogen und in einem Porzellantiegel mit pulverisirtem reinem Zucker vorsichtig verkohlt. Dann wird der Tiegel, unter Ausfüllung des Zwischenraumes mit Magnesia, in einen Thontiegel gesetzt und in einem Windofen eine Stunde lang stark geglüht. Das Zink verflüchtigt sich hierbei, das Nickel wird aus dem Rückstande mit Salpetersäure ausgezogen und wie gewöhnlich bestimmt.

Bei der Ausführung des Verfahrens und bei genauem Einhalten aller angegebenen Vorsichtsmaassregeln erhielten wir folgendes Resultat:

Angewandt 30 CC. Ni-Lösung = 0,1795 Grm. NiO,
« 30 « Zn « = 0,1965 « ZnO.

Das Gewicht der durch einen grossen Ueberschuss von Kalihydrat gefällten Oxyde betrug nach dem Glühen 0,3691 Grm. Es war also nicht, wie Berzelius angibt, der grösste Theil des ZnO in Lösung gegangen, sondern es waren auf diese Weise nur 0,0069 Grm. ZnO entfernt worden. Nachdem dann der Tiegel, dessen Inhalt vorher mit reinem Zucker geglüht worden war, in einem andern Tiegel stehend der Hitze des Windofens ausgesetzt wurde, erhielten wir aus dem Rückstand 0,1800 Grm. NiO, also 0,0005 Grm. zu viel. In dem erhaltenen NiO

war kein ZnO mehr nachzuweisen. Es geht hieraus hervor, dass die Resultate, welche bei der Anwendung dieser Methode erhalten werden, einen hinlänglichen Grad der Genauigkeit besitzen. Da diese Ausführung der Trennung der beiden Metalle aber mit grosser Umständlichkeit verknüpft ist, so versuchten wir den Windofen durch ein sehr gutes Gas-Gebläse zu ersetzen; es gelang jedoch nicht, hierdurch — bei Anwendung eines einfachen Porzellantiegels — eine völlige Austreibung des Zinks zu bewirken. Erhitzt man das Gemenge der Oxyde mit Zucker, so entsteht ein überaus starkes Aufschäumen, durch welches man sehr leicht Verlust erleidet, wir beseitigten diesen Uebelstand dadurch, dass wir reinen Zucker für sich halb verkohlen liessen, den Rückstand zerrieben und das so erhaltene Pulver dem Gemenge der Oxyde zusetzten.

2) Methode von Ullgren.

Berzelius führt dieselbe in seinem Jahresbericht als «privatim mitgetheilt» an. Das Verfahren, dessen Ullgren sich bediente, ist kurz folgendes.

Die Zink- und Nickelsalz enthaltende Lösung wird mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag getrocknet, geglüht, gewogen und in einer Kugelröhre im Wasserstoff-Strom bis zum gelinden Glühen erhitzt. Sobald keine Wasserbildung mehr bemerkbar ist, wird die Kugelröhre an einem Ende zugeschmolzen, und mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon gefüllt. Das andere Ende der Röhre wird dann verkorkt und das Ganze 24 Stunden einer Temperatur von etwa 40° C. ausgesetzt.

Das Zinkoxyd wird nach Ullgren beim schwachen Glühen im Wasserstoff-Strom nicht reducirt, das Nickeloxydul geht bei dieser Behandlung in Metall über. — Aus dem so erhaltenen Gemenge von Zinkoxyd und Nickel soll dann ersteres bei der Behandlung mit kohlensaurem Ammon in gelinder Wärme vollständig in Lösung übergehen, während das Nickel als Metall frei von Zink zurückbleiben soll. Zu dem Gelingen der Operation ist nach Ullgren erforderlich, dass das Oxyd, welches zur Reduction angewandt wird, fein vertheilt ist, so dass alles Zinkoxyd mit dem kohlensauren Ammon in Berührung kommt. In der Lösung wird das Zinkoxyd durch vorsichtiges Verdunsten und nachheriges Glühen bestimmt.

Bei der Anwendung des angegebenen Verfahrens versuchten wir zunächst unter der Annahme, dass die Reduction im Wasserstoff-Strom

— wie Ullgren angibt — so glatt verläuft, ob die Menge des Nickeloxyduls, welches sich in metallisches Nickel verwandelt, nicht gleich aus dem Gewichtsverlust, den die Kugelröhre erleidet, berechnet werden könnte. Das Zinkoxyd soll keine Veränderung erleiden, der Sauerstoff des Nickeloxyduls verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser, welches durch Erwärmen leicht aus der Kugelröhre zu entfernen ist, der Gewichtsverlust der Röhre entspräche so direct der Sauerstoffmenge, welche mit dem Nickel verbunden war, und aus dieser liesse sich also leicht das Nickeloxydul berechnen.

Wie die nachfolgenden Zahlen zeigen, entsprechen jedoch die erhaltenen Resultate durchaus nicht den Erwartungen.

1) Angewandt wurden	0,1725	Grm. NiO
«	0,1590	« ZnO.
Gewichtsabnahme beim Glühen im Wasserstoff-Strome	0,0487	« .

Diese Abnahme beträgt weit mehr, als dem Gewicht des Sauerstoffes in dem Nickeloxydul entspricht, denn 0,1725 Grm. Nickeloxydul würden, völlig reducirt, nur 0,0368 Grm. Sauerstoff abgeben. Der Unterschied zwischen diesen Zahlen, der 0,0104 Grm. beträgt, konnte nur dem Zinkoxyd zugeschrieben werden. Berechnet man den zu viel erhaltenen Sauerstoff auf Zinkoxyd, so ergibt sich, dass 0,0526 Grm. Zinkoxyd zugleich mit dem Nickeloxydul reducirt wurden.

2) Angewandt wurden	0,1597	Grm. NiO
« «	0,1471	« ZnO
Gewichtsabnahme	0,0508	« .

0,1597 Grm. Nickeloxydul enthalten 0,0341 Grm. Sauerstoff; die Differenz gleich 0,0167 Grm. entspricht 0,0846 Grm. Zinkoxyd.

3) Angewandt wurden	0,1460	Grm. NiO
« «	0,1345	« ZnO
Gewichtsabnahme	0,0485	« .

0,146 Grm. Nickeloxydul würden einer Abnahme von 0,0311 Grm. Sauerstoff entsprechen; es ergibt sich also hieraus eine Mehrabnahme von 0,0174 Grm. Sauerstoff, entsprechend 0,0881 Grm. Zinkoxyd.

Die sämmtlichen nach dem Glühen im Wasserstoffstrome in der Kugelröhre vorhandenen Rückstände wurden einzeln, wie es Ullgren angibt, mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon bei gelinder Wärme 24 Stunden lang behandelt. Dann wurde das ungelöst Gebliebene abfiltrirt, auf dem Filter ausgewaschen, und Filtrat und Rückstand einer

qualitativen Prüfung unterworfen. Das Filtrat zeigte eine bläuliche Farbe, so dass zu vermuthen stand, dass ein Theil des Nickels in dieser Lösung sich befinde. Die Untersuchung rechtfertigte diese Ansicht. In dem Filtrat, welches nach Ullgren frei von Nickel sein soll, trat bei Zusatz von Schwefelnatrium statt der weissen Fällung von Schwefelzink ein reichlicher schwarzer Niederschlag auf, der anzeigte, dass bedeutende Mengen von Schwefelnickel neben Schwefelzink darin vorhanden waren. In einer Probe bestimmten wir das in dem Filtrat befindliche Nickel und Zink quantitativ als Nickeloxydul und Zinkoxyd, und fanden darin für III. 0,0210 Grm. Nickeloxydul und nur 0,0597 Grm. Zinkoxyd statt der ursprünglich angewandten 0,1345 Grm. Zinkoxyd; wir hatten also 0,0748 Grm. Zinkoxyd zu wenig erhalten, was der aus der Mehrabnahme der Kugelröhre berechneten Menge von 0,0881 Grm. Zinkoxyd annähernd entspricht.

Der auf dem Filter gebliebene Rückstand wurde mehrfach mit Ammoniak ausgezogen, es gingen dabei noch Spuren von Zink in Lösung. Dann wurde derselbe mit verdünnter Essigsäure in der Wärme behandelt, jedoch auch in der so erhaltenen Lösung konnten nur überaus geringe Mengen von Zink nachgewiesen werden. Als Zinkoxyd konnte nach dieser Behandlung das Zink also nicht mehr in dem Rückstand enthalten sein, es blieb daher nur noch die Annahme übrig, dass dasselbe als Metall darin vorhanden wäre. Wir behandelten deshalb den Rückstand mit verdünnter Salzsäure; sofort bei dem Zusatz der Säure trat eine reichliche Wasserstoffentwicklung ein, und in der salzsauren Lösung wurden reichliche Mengen Zink neben Spuren von Nickel aufgefunden.

Um völlig sicher zu sein, machten wir noch zwei weitere Versuche.

Eine abgewogene Menge Zinkoxyd wurde im Wasserstoffstrom für sich einer halbstündigen Glühung unterworfen, es veränderte hierbei in keiner Weise sein Gewicht.

Frisch gefälltes und getrocknetes Nickeloxydulhydrat wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt und verschiedene Male in gelinder Wärme mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon digerirt. In jedem Auszuge wurden ansehnliche Mengen Nickel nachgewiesen.

Aus diesen Versuchen geht also mit Bestimmtheit hervor, dass die Methode, wie Ullgren sie vorschlägt, vollständig unbrauchbar ist. Zinkoxyd, obgleich beim Glühen im Wasserstoffstrome für sich nicht verändert, wird bei Gegenwart von Nickeloxydul durch Glühen im Wasserstoffstrome theilweise reducirt, kann also nicht völlig von kohlensaurem

Ammon gelöst werden, metallisches Nickel auf diese Weise erhalten löst sich zum Theil in kohlensaurem Ammon, kann daher seiner ganzen Menge nach nicht in dem Rückstand bestimmt werden.

3) Methode von Brunner.

Dieselbe ist der Hauptsache nach gegründet auf das Verhalten der beiden Schwefelmetalle zu verdünnter Salzsäure. Brunner fällt die Lösung, welche das Nickel und Zink enthält, mit kohlensaurem Natron, schmelzt den so erhaltenen und getrockneten Niederschlag eine halbe Stunde lang in einer kleinen Retorte mit anderthalb Theilen Schwefel und dreiviertel Theilen kohlensaurem Natron, und zieht die Schmelze mit gewöhnlicher Salzsäure, welche mit ihrem zehnfachen Gewicht Wassers verdünnt ist, so lange aus, bis alles Zink in Lösung gegangen ist. Das zurückbleibende Schwefelnickel wird in Königswasser gelöst, und die beiden Metalle in den so getrennten Lösungen auf gewöhnliche Weise durch Fällen mit kohlensaurem Natron bestimmt.

Wir behandelten das Gemenge von Schwefelzink und Schwefelnickel, welches genau nach Brunner's Vorschrift durch Schmelzen der Oxyde mit kohlensaurem Natron und Schwefel erhalten worden war, mit Salzsäure, welche mit ihrem zehnfachen Gewicht Wassers verdünnt wurde, 12 Stunden lang in der Kälte, der Rückstand wurde dann noch mehrere Male mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, es gelang uns jedoch nicht, denselben in dieser Weise vollkommen zinkfrei zu erhalten. Sodann versuchten wir, ob das Ausziehen des Zinks mit verdünnter Salzsäure bei Anwendung gelinder Wärme nicht besser von Statten ginge, erhielten dabei aber immer ganz bedeutende Mengen Nickel in Lösung. Da bei der Schmelze der Oxyde mit kohlensaurem Natron und Schwefel das Glas der Retorte sehr stark angegriffen wurde, so dass der Rückstand nur schwierig vollkommen aus dem Gefäss zu entfernen war, so versuchten wir, um diesem Uebelstande vorzubeugen, die Retorte durch einen Rose'schen Tiegel zu ersetzen und die Schmelze im Wasserstoff-Strome vorzunehmen. Die Operation geht in dieser Weise ganz gut, die Resultate blieben aber dieselben wie vorher. Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in der Kälte ging das Zink nicht vollständig in Lösung, in der Wärme wurde Nickel mit gelöst.

Wir bestimmten deshalb quantitativ nur die Menge Zink, welche bei der mehrfachen Behandlung der Schwefelverbindungen mit verdünnter Salzsäure in der Lösung sich befand, sowie den Rückstand, der bei dieser Behandlung blieb.

Angewandt	0,1795	Grm.	NiO
«	0,1965	«	ZnO
Erhalten	0,0584	«	«
«	0,3160	«	Rückstand.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, eignet sich also auch diese Methode in keiner Weise zur quantitativen Trennung der beiden Metalle.

4. Methode von Wöhler.

Die concentrirte Lösung der Metalle wird mit überschüssigem Kalihydrat und so viel wässriger Blausäure versetzt, dass eine klare Lösung entsteht. Bei Zusatz von Einfach-Schwefelkalium wird hieraus nur Schwefelzink ausgefällt, während alles Nickel gelöst bleibt. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hat, filtrirt man ab, wäscht das Schwefelzink auf dem Filter mit einer verdünnten Schwefelkalium - Lösung aus und behandelt den Niederschlag mit Salzsäure; aus der salzsauren Lösung wird das Zink mit kohlensaurem Natron gefällt und als Zinkoxyd bestimmt. Das Filtrat der Schwefelkalium-Fällung, in welchem sich alles Nickel befindet, wird zur Zerstörung der Cyanverbindung mit Königswasser gekocht, oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt. Die so erhaltene Nickel-Lösung wird mit Kalihydrat gefällt, und das Nickel als Metall bestimmt.

Als wir das Verfahren auf die angegebene Weise in Anwendung brachten, erhielten wir folgendes Resultat

Angewandt	wurden . . .	0,1965	Grm.	ZnO
«	« . . .	0,1795	«	NiO
Erhalten	« . . .	0,1976	«	ZnO
«	« . . .	0,1813	«	NiO.

Die Methode ist also für die Bestimmung der beiden Metalle hinlänglich genau.

Der Umstand aber, dass bei dem seltenen Gebrauch der Blausäure solche häufig ganz in den analytischen Laboratorien fehlt, ferner das umständliche Verfahren, das Schwefelzink in Salzsäure zu lösen und nochmals zu fällen, veranlassten uns zu versuchen, ob in diesen beiden Punkten nicht eine Abänderung getroffen werden könnte.

Wir stellten uns zu diesem Zwecke folgende Fragen:

1) Kann die Ueberführung der Metallsalze in die betreffenden Cyanverbindungen nicht mittelst Cyankaliums geschehen?

2) Kann das durch Schwefelkalium gefällte Schwefelzink nicht als solches bestimmt werden?

Als wir die Methode in dieser Weise abgeändert in Ausführung brachten, erhielten wir nachstehende Resultate:

I.	Angewandt wurden . .	0,1965	Grm.	ZnO
	« « . .	0,1795	«	NiO
	Erhalten « . .	0,1903	«	ZnO
	« « . .	0,1894	«	NiO
II.	Angewandt « . .	0,1965	«	ZnO
	« « . .	0,1795	«	NiO
	Erhalten « . .	0,1945	«	ZnO
	« « . .	0,1802	«	NiO.

Bei I. wurde der entstandene Niederschlag von Schwefelzink schon nach fünf Stunden abfiltrirt, er hatte sich während dieser Zeit ganz abgesetzt; nichts destoweniger war, wie die erhaltene Zahl zeigt, nicht alles Zink gefällt worden, der fehlende Rest wurde denn auch im Filtrat, welches nur Nickel enthalten sollte, gefunden.

Bei II. trat die Erscheinung ein, dass auf Zusatz von Schwefelkalium zu der Lösung der Cyanverbindungen zuerst gar keine Fällung von Schwefelzink entstand, während dieselbe bei Anwendung von Blausäure und Kalihydrat sofort zum Vorschein kam. Erst nach 24stündigem Stehen hatte sich der Niederschlag gebildet und vollständig abgesetzt, so dass er abfiltrirt werden konnte.

Das Cyankalium, welches wir zu diesen Versuchen benutzten, war chemisch reines Cyankalium des Handels, es liess sich daher nur vermuthen, dass die benutzte Lösung Zersetzungsproducte enthielt, welche auf die Fällung störend einwirkten. Um diess zu erfahren, stellten wir eine Reihe von qualitativen Versuchen an, über das Gefälltwerden des Zinks durch Schwefelkalium aus einer Cyankalium-Lösung.

Bereitet man eine Lösung von Cyankalium in Wasser und setzt dieselbe unmittelbar nach der Darstellung einer Zinklösung bis zur Wiederlösung des erst entstehenden Niederschlages zu, so entsteht bei Zusatz von verhältnissmässig wenig Schwefelkalium oder Schwefelnatrium sofortige und vollständige Fällung. Ueberlässt man aber die Cyankaliumlösung nur ganz kurze Zeit sich selbst, so entsteht bei Anwendung derselben und bei Zusatz von Schwefelkalium zuerst gar keine Fällung, erst nach längerer Zeit und beim Erwärmen bildet sich unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Schwefelkalium der Niederschlag von Schwefelzink. Es steigert sich diess so weit, dass in einer Zinklösung, welche mit 24 Stunden an der Luft gestandener Cyankaliumlösung versetzt worden ist,

auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von Schwefelkalium auch beim Erwärmen und nach 24stündigem Stehen keine Fällung mehr eintritt. Es müssen also jedenfalls die Körper, welche beim Stehen einer Cyankaliumlösung an der Luft gebildet werden, hindernd auf die Fällung einwirken.

Wir prüften deshalb die Salze, kohlensaures Ammon, ameisensaures Ammon und, bei dem häufigen Vorkommen von cyansaurem Kali im Cyankalium, auch dieses auf den etwaigen störenden Einfluss, den ihre Anwesenheit auf die Fällung des Zinks aus einer Cyankaliumlösung durch Schwefelkalium ausübt.

Der Zinklösung wurde jedes Mal so viel frisch bereitete Cyankaliumlösung zugesetzt, dass der zuerst entstandene Niederschlag sich vollständig löste, dann wurden vor der Fällung mit Schwefelkalium einige Tropfen einer Lösung des betreffenden Salzes zugefügt.

1. Zusatz von kohlensaurem Ammon.

Schwefelkalium war in grosser Menge nöthig, um die Fällung zu bewirken, der Niederschlag entstand erst nach längerer Zeit.

2. Zusatz von ameisensaurem Ammon.

Auch hier trat die Fällung erst nach längerem Stehen unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Schwefelkalium ein, dieselbe war dann aber vollständig, in dem Filtrate konnte kein Zink mehr nachgewiesen werden.

3. Zusatz von cyansaurem Kali.

Die Fällung war nur sehr unvollständig und trat erst nach langem Stehen ein.

4. Zusatz von frisch bereiteter Lösung reinen Cyankaliums.

Zwölf Tropfen Schwefelkaliumlösung genügten, um das Zink sofort und vollständig zu fällen, der Niederschlag hatte sich in sehr kurzer Zeit abgesetzt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass da, wo frisch bereitete Lösung chemisch reinen Cyankaliums zu Gebote steht, die Trennung eben so gut mit diesem, wie mit Blausäure und Kalihydrat vorgenommen werden kann, dass aber schon geringe Mengen von Zersetzungsproducten des Cyankaliums — wie sich solche in der wässrigen Lösung desselben sehr bald erzeugen — hinreichen, um die Fällung zu verlangsamen und zu stören.

Die directe Bestimmung des gefällten Schwefelzinks gab die gewünschten Resultate. Das erhaltene Schwefelzink wurde durch Decantation und

nachher auf dem Filter mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom bis zu constantem Gewichte geglüht.

I.	Angewandt wurden	. . . .	0,1965 Grm.	ZnO
	Erhalten «	0,2340 Grm. ZnS =	0,1954 «	«
II.	Angewandt «	. . . .	0,1965 «	«
	Erhalten «	0,2346 Grm. ZnS =	0,1959 «	«

Ein grosser Uebelstand bei der Anwendung des angegebenen Verfahrens besteht darin, dass der durch die Fällung mit Schwefelkalium hervorgebrachte Niederschlag von Schwefelzink so voluminös und schleimig ist, dass die Filterporen sich leicht verstopfen. Das Filtriren kostet deshalb viele Zeit, und es kommt sehr leicht vor, dass etwas Zink mit durch's Filter geht.

5) Methode von Smith und Brunner.

Leitet man in eine freie Essigsäure enthaltende Lösung von essigsaurem Nickeloxydul und essigsaurem Zinkoxyd Schwefelwasserstoff, so scheidet sich nach Smith das Zink als Schwefelzink ab, während das Nickel in Lösung bleibt. Schon H. Rose hat hierzu die Bemerkung gemacht, dass die Trennung nur bei Abwesenheit starker Säuren gelinge und Rammelsberg machte darauf aufmerksam, dass mit dem Zink immer auch etwas Nickel niederfalle und diese Angabe fanden wir vollkommen bestätigt. — Unter Beibehaltung des Princips im Allgemeinen, aber bei wesentlicher Abweichung in der Art der Ausführung, gelangte Brunner zu befriedigenden Resultaten, er rieth folgendes Verfahren an:

Man versetzt die salzsaure oder salpetersaure Lösung der beiden Metalle so lange mit kohlensaurem Natron, bis nur noch ein höchst geringer Ueberschuss von Säure vorhanden ist. In die so erhaltene, fast neutrale Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, bis der nach kurzer Zeit entstehende Niederschlag von Schwefelzink nicht mehr zunimmt. Alsdann fügt man einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von essigsaurem Natron zu und setzt das Einleiten des Schwefelwasserstoffes noch eine Zeit lang fort. Nachdem so alles Zink ausgefällt ist, lässt man dem Niederschlage zwölf Stunden Zeit sich abzusetzen, filtrirt dann ab, wäscht das auf dem Filter befindliche Schwefelzink mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus, löst es in Salzsäure, und fällt aus dieser Lösung, nachdem man durch Erhitzen den Schwefelwasserstoff verjagt hat, das Zink mit kohlensaurem Natron. In dem Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fäl-

lung wird, nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, das Nickel durch Kalihydrat gefällt und durch Reduction im Wasserstoff-Strom als Nickel-Metall bestimmt.

Bei der Ausführung des Verfahrens machten wir insofern eine Abänderung, dass wir das Zink nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff nicht wie angegeben als Zinkoxyd, sondern durch Glühen des erhaltenen Niederschlages im Wasserstoffstrom direct als Schwefelzink bestimmten.

I.	Angewandt	30 CC.	Zn Lös.	= 0,1965	Gr.	ZnO
	«	30 «	Ni «	= 0,1795	«	NiO
	Erhalten	0,2338 Gr.	ZnS	= 0,1952	«	ZnO
	«	0,1422 «	Ni	= 0,1807	«	NiO
II.	Angewandt	30 CC.	Zn Lös.	= 0,1965	«	ZnO
	«	30 «	Ni «	= 0,1795	«	NiO
	Erhalten	0,2333 Gr.	ZnS	= 0,1948	«	ZnO
	«	0,1406 «	Ni	= 0,1788	«	NiO.

Die erlangten Resultate, sowie die bequeme Ausführung des Verfahrens berechtigen uns wohl, dieser Methode den Vorzug vor allen andern zu geben.

Während das nach dem Verfahren von Wöhler erhaltene Schwefelzink flockig, sogar häufig schleimig aussieht und nur überaus langsam abfiltrirt, erscheint das durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelzink viel schwerer und dichter, so dass das Filtriren desselben sehr gut von Statten geht, und auch das Auswaschen des Niederschlags keine Mühe verursacht. Wir können indess auch nicht genug darauf aufmerksam machen, dass nur eine Spur essigsaures Natron der sehr schwach sauren Lösung der Metalle zugesetzt werden darf, der geringste Ueberschuss des Salzes bewirkt schon eine theilweise Fällung des Nickels, leicht erkennbar an der schwarzen Farbe des gefällten Schwefelnickels. Ebenso sorgfältig wie mit dem Zusatz des essigsauren Natrons muss bei dem Abstumpfen der freien Säure verfahren werden, da sonst die Fällung des Zinks nicht vollständig bewirkt wird. Wir fügten so lange kohlensaures Natron, zuletzt tropfenweise, zu, bis ein bleibender Niederschlag entstand und brachten diesen mit einem Tropfen Salzsäure wieder in Lösung. Beim genauen Befolgen dieser Maassregeln erhält man wohl am raschesten Resultate, die an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Eine der gewöhnlichsten Trennungsmethoden des Nickels von Kobalt beruht auf dem Verhalten der mit überschüssigem Cyankalium und Aetz-

kali versetzten Lösung der Metalle zu eingeleitetem Chlor. Bekanntlich scheidet sich dabei nur Ni_2O_3 frei von Kobalt aus.

Befindet sich neben diesen beiden Metallen noch Zink in Lösung, so gelingt es nicht den Niederschlag des Ni_2O_3 zinkfrei zu erhalten, eine Erfahrung, welche wir unserer Untersuchung als Notiz beifügen wollen.

Schliesslich möge es uns noch gestattet sein, die Analyse einer Zink und Nickel enthaltenden Schweizermünze anzuführen. Es war ein 5 Centimes-Stück aus dem Jahre 1850, die Trennung des Zinks von Nickel geschah nach der zuletzt besprochenen Methode von Brunner. Wir fanden:

Ag	5,146 %
Cu	58,920 «
Pb	0,326 «
Co	0,286 «
Zn	23,700 «
Ni	11,561 «
	99,939 %.

Wiesbaden, im April 1871.

Eine Bitte der analytischen Chemie an die moderne Chemie.

Von

R. Fresenius.

Die analytische Chemie hat bekanntlich die Aufgabe, die Unterschiede der Körper, namentlich auch ihr verschiedenes Verhalten anderen Körpern gegenüber, zu erforschen, um auf dieser Grundlage Methoden festzustellen, die Körper von einander zu unterscheiden, neben einander zu erkennen, von einander zu trennen und ihrer Menge nach zu bestimmen.

Die ältere Chemie und ihre Vertreter unterstützten nun die analytische Chemie stets auf die freundlichste Weise; denn es war allgemein üblich, dass Jeder, welcher einen früher noch nicht bekannten Körper entdeckte, die Eigenschaften, die unterscheidenden Merkmale und die Reactionen desselben sorgfältig studirte und gewissenhaft mittheilte, so dass der analytischen Chemie der Boden für ihre Thätigkeit vorbereitet und geebnet war. Ich erinnere nur, um doch ein Beispiel zu erwähnen, an die genauen Ermittelungen Grahams in Betreff der unterscheidenden

Reactionen der ein-, zwei- und dreibasischen Phosphorsäure. — Die moderne Chemie und die modernen Chemiker sind leider der analytischen Chemie nicht mehr so freundlich gesinnt und bringen daher die Vertreter derselben in eine missliche Lage.

Die Zahl neuer Verbindungen, welche man in den auf modern-chemischer Grundlage beruhenden Lehrbüchern findet, ist bekanntlich sehr gross, ich erinnere nur an die Pyro- und Meta-Borsäure, an die Dichromsäure, die Dimolybdänsäure, die Pyroschwefelsäure, die Dihydroxy- und die Perhydroxy-Titansäure, die vielen neuen Kieselsäuren etc. etc. — Man hätte nun mit Recht erwarten können, dass die Entdecker der neuen Verbindungen diese Bereicherungen der Wissenschaft zunächst in den Zeitschriften besprochen und die unterscheidenden Merkmale und Reactionen derselben dargelegt hätten, aber leider ist diess nicht geschehen, und auch in den Lehrbüchern findet man keine derartigen Angaben, offenbar weil der beschränkte Raum kleinerer Lehrbücher diess nicht zulässt.

Wären nun die Merkmale, wodurch sich diese neu entdeckten Körper von den ihnen nahe stehenden früher bekannten unterscheiden, augenfällig und nahe liegend, so könnte man es wohl den Vertretern der analytischen Chemie zumuthen, dieselben selbst zu ermitteln, — aber diess ist nicht der Fall. Und in der That, wenn Jemand an die analytische Chemie die Frage richtete, wodurch sich die im wasserfreien sauren schwefelsauren Kali (dem Kalium-Pyrosulfat) enthaltene Pyroschwefelsäure von der im wasserhaltigen sauren schwefelsauren Kali (dem sauren Kaliumsulfat) enthaltenen Schwefelsäure unterscheide, — oder wie man die im neutralen chromsauren Kali (dem Kalium-Chromat) enthaltene Chromsäure von der im sauren chromsauren Kali (dem Kalium-Dichromat) enthaltenen Dichromsäure trennen könne, so müsste sie ihm die Antwort schuldig bleiben.

Dass dieser Zustand kein normaler ist, liegt auf der Hand und man wird es daher gerechtfertigt finden, wenn ich bitte, es möchten die Entdecker der vielen neuen Verbindungen, welche man in den modernen Lehrbüchern der Chemie findet, sich herbeilassen, das Versäumte nachzuholen.

Es löst sich dann auch vielleicht die geradezu befremdende Frage, weshalb solche Verbindungen, wie die oben erwähnten, nur von Vertretern der modernen Chemie entdeckt werden konnten.

Ueber die Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den bei Phosphorsäurebestimmungen erfallenden Lösungen.

Von

R. Fresenius.

Bei dem Gebrauche der Lösung des molybdänsauren Ammons in Salpetersäure zur Bestimmung der Phosphorsäure erhält man die Molybdänsäure in zwei Flüssigkeiten wieder, nämlich erstens in derjenigen, welche von dem phosphormolybdänsauren Ammon und zweitens in derjenigen, welche von der phosphorsauren Ammon-Magnesia abfiltrirt wurde. Hebt man beide Flüssigkeiten auf, so geht keine Molybdänsäure verloren. Die Art, wie ich dieselbe aus den Rückständen darstellen lasse, ist folgende:

Man verdampft im Freien oder unter einem guten Dunstabzuge die Rückstände zur Trockne und erhitzt zuletzt, bis das salpetersaure Ammon grösstentheils zersetzt ist. Den Rückstand digerirt man mit Ammon, welches die Molybdänsäure löst, und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit etwas der sogenannten Magnesiamixtur, um etwa vorhandene Phosphorsäure auszufällen. Entsteht ein Niederschlag, so ist erforderlichenfalls der Zusatz der Magnesialösung zu vermehren, so dass sicher alle Phosphorsäure ausgefällt wird. Man filtrirt nach längerem Stehen, setzt zum Filtrate Salpetersäure bis eben sauer, filtrirt die ausgeschiedene Molybdänsäure unter Absaugen ab, wäscht sie unter Verwendung einer möglichst geringen Wassermenge aus und verwendet sie wieder zur Darstellung neuer Molybdänsäurelösung. Das von dem Molybdänsäure-Niederschlag getrennte Filtrat und Waschwasser enthält nur noch wenig Molybdänsäure. Man verarbeitet es mit den folgenden Rückständen.

Diese Methode scheint mir namentlich in dem Falle vor der von Muck*) angegebenen den Vorzug zu verdienen, wenn die Rückstände von ziemlich verschiedenartiger und unreiner Beschaffenheit sind, wie diess in Laboratorien, in welchen mehrere oder viele Chemiker arbeiten und eine Flasche sämmtliche Molybdänrückstände aufnimmt, meist der Fall ist.

*) Diese Zeitschrift 8, 377.

Ueber die Wirkung einer Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Kupfervitriollösung.

Briefliche Mittheilung von

Dr. Werner Schmid.

Infolge der von J. Nicklès in Ihrer Zeitschrift wiedergegebenen Untersuchung der Einwirkung des Phosphors auf Metall-Lösungen (Zeitschr. IX, p. 71) habe ich meine früheren Angaben (ib. VIII, 61) geprüft und ersuche Sie um Aufnahme folgender bestätigender Beobachtungen:

Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff (filtrirt) mit überschüssiger reiner Kupfervitriollösung (1 : 10) geschüttelt, gibt ein Filtrat, das sehr schwach auf Silber- und ebenso auf saure Kaliumpermanganat-Lösung wirkt, also jedenfalls Hypophosphit und Phosphit nur in Spuren enthält, ein Filtrat aber, das sehr stark auf Lackmus, auf Rohrzucker und auf Ammoniummolybdänat reagirt, also freie Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält (die nicht aus dem unbedeutenden Gehalt an Hypophosphit und Phosphit kann abgeleitet werden).

Der schwammige voluminöse Niederschlag, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, dann mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und abgepresst, zeigt folgendes Verhalten.

In höchst verdünnter Salzsäure löst er sich theilweise farblos; die Lösung wird mit Ammon erst beim Schütteln mit Luft blau, enthält demnach nur Cuprosum, kein Cupricum.

Auch mit concentrirter Salzsäure entsteht nur theilweise Lösung von braungelber Farbe; sie wird mit Ammon erst nach Luftzutritt blau, reducirt Ammoniummolybdänat intensiv lasurblau; letztere Flüssigkeit wird durch Hydronitrat entfärbt und gibt dann einen gelben Niederschlag.

Beim Auflösen der Substanz in concentrirter Salpetersäure, was vollständig und unter Entwickelung von Stickoxydgas geschieht, entsteht Cuprosulfat und -Phosphat; ebenso bei Oxydation mit schmelzendem Kaliumnitrat.

Mit Natriumhydroxydlösung gibt der Niederschlag nicht selbstentzündliches Phosphamin.

Daraus folgt, dass der Niederschlag besteht aus Cuprosumoxyd, Cupro- oder Cuprisulfid und -Phosphid.

Auf metallisches Kupfer wurde geprüft mit Quecksilber und Salzsäure; es zeigte sich keine Spur, auch nicht bei mikroskopischer Besichtigung.

Dagegen tritt nebenbei metallisches Kupfer in Flittern auf, wenn die Kupferlösung ruhig über der des Phosphors schwimmend reagirt.

Basel, den 20. Januar 1871.

Ueber die Anwendung des Bromes in der chemischen Analyse.

Von

Professor **P. Waage.**

(In der wissenschaftlichen Gesellschaft zu Christiania mitgetheilt.)

Die Oxydationsmittel, deren man sich in der chemischen Analyse heut zu Tage am häufigsten bedient, sind: Salpetersäure, chlorsaures Kali und Salzsäure sammt Chlor. Ein jedes von diesen hat neben seinen Vorzügen auch seine Ungelegenheiten und Mängel.

Unter den Ungelegenheiten, welche die Anwendung der Salpetersäure begleiten, kann vorzüglich erwähnt werden, dass ihre Wirkung in verdünnten Auflösungen nur sehr schwach ist, dass sie, selbst in concentrirtem Zustande, nur sehr langsam Schwefel oxydirt, dass man sie, weil die bei einer Analyse erscheinenden Flüssigkeiten in der Regel nicht ganz von Salzsäure frei sind, fast niemals in platinenen Gefässen anwenden darf, und endlich, dass sie niemals mit organischen Stoffen, z. B. Filtrirpapier, damit nicht eine folgende Fällung von Metalloxyden unvollständig werde, in Berührung kommen darf.

Chlorsaures Kali wirkt nur mit einigermaassen concentrirter Salzsäure zusammen oxydirend; dieses Oxydationsmittel lässt sich demnach nicht anwenden, ohne dass man eine grössere Menge freier Salzsäure in die Flüssigkeit hineinbringt, was oft die Genauigkeit der Analyse vermindern kann. Eine andere Ungelegenheit an diesem Oxydationsmittel ist die Schwierigkeit, womit sich der letzte Rest freien Chlors aus der Flüssigkeit austreiben lässt, ein Umstand, welcher oft, wenn man, etwa im Hinblick auf nothwendig werdendes Filtriren, verdünntere Auflösungen anwendet, viele Mühe machen kann. Da diese Ungelegenheit vornehmlich davon herrührt, dass die Flüssigkeit unzersetztes chlorsaures Kali enthält, kann sie nur dadurch beseitigt werden, dass man einen grösseren Ueberschuss von Salzsäure anwendet, der sich um so mehr steigern muss, je verdünnter die Flüssigkeit ist.

Die Anwendung des Chlorwassers ist sehr beschränkt, weil es nur etwa $^1/_2$ $^0/_0$ Chlor enthält.

Will man das Chlorgas als Oxydationsmittel anwenden, hat man die Unbequemlichkeit, dass man ein jedes Mal einen Chlorapparat zusammensetzen muss.

Ich glaube in dem Brom ein Oxydationsmittel gefunden zu haben, welches frei ist von den meisten bei der Salpetersäure, dem chlorsauren Kali und dem Chlor erwähnten Mängeln und Ungelegenheiten und deswegen eine sehr allgemeine Anwendung in der qualitativen, sowie in der quantitativen Analyse zu erhalten verdient.

Ich wende das Brom vornehmlich in drei Formen an, entweder als freies Brom, als Bromwasser oder als Brom in concentrirter Salzsäure. Das Bromwasser, dadurch dargestellt, dass man einige Minuten einen Ueberschuss von Brom mit kaltem Wasser schüttelt, enthält 2—3 % Brom. Concentrirte Salzsäure, auf dieselbe Weise behandelt, gibt eine Auflösung, die etwa 13 % Brom enthält. Indem man unter diesen drei verschiedenen Graden der Concentration die Wahl hat, ist man fähig, in jedem Falle die Brommenge dergestalt abpassen zu können, dass man einen grösseren, unnöthigen Ueberschuss vermeidet. In dem hervortretenden Geruche und der Farbe des Bromes hat man die besten Hülfsmittel, den Ueberschuss zu erkennen, und ein solcher kann wegen des niedrigen Kochpunktes des Bromes mit der grössten Leichtigkeit wieder entfernt werden. Das Bromwasser greift weder in alkalischen noch in sauren Auflösungen Platingefässe an, wenn die Flüssigkeit nicht freie Salpetersäure enthält. In der Form des Bromwassers oder in Salzsäure gelöst greift es auch Papier nicht an; man kann demnach z. B. ohne Verlust zu fürchten, ein Schwefelmetall vermittelst Bromwassers oder einer salzsauren Auflösung von Brom auf dem Filtrum auflösen und darauf in dem Filtrat das Oxyd mit Kali fällen.

Am vortheilhaftesten habe ich das Brom dem Schwefel, dem Schwefelwasserstoffe und den Schwefelmetallen gegenüber angewendet. Während 2½ Jahren habe ich es mehrmals als Auflösungsmittel für Schwefel, Magnetkies, Kupferkies, Arsenikkies, Nickelstein und ausgefällte Schwefelmetalle angewendet, eben so wohl, wo es galt die Schwefelmenge zu bestimmen, als bei der Bestimmung der Metalle.

Schwefel mit Brom und Wasser geschüttelt, geht leicht und vollständig in Bromwasserstoff und Schwefelsäure über, wenn man dafür sorgt für jedes Atom Schwefel wenigstens drei Atome Brom, mit andern Worten: 15 Gewichtstheile Brom auf einen Gewichtstheil Schwefel anzuwenden. Wenn es sich um eine Schwefelbestimmung handelt, wird es

am besten sein, die ganze Brommenge auf einmal hinzuzusetzen, damit kein Schwefel als Bromschwefel entweicht.

Man braucht zur Auflösung der Kiese diese nicht fein zu pulverisiren, weil sie, selbst in grösseren Stücken, vom Brom leicht angegriffen werden. Um sich zu sichern, dass die Wirkung des Bromes nicht zu heftig werde, thut man am besten, zuerst Wasser zu den Kiesstücken oder dem Kiespulver hinzuzusetzen, und alsdann nach und nach in kleineren Portionen bei wiederholtem Umschütteln das Brom.

Bromwasser ist das bequemste Mittel, um in einer Flüssigkeit den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Einige Tropfen Bromwasser zu einem Filtrate von einer Schwefelwasserstofffällung gesetzt, veranlassen eine Trübung von Schwefel, welche durch den Zusatz von mehr Bromwasser augenblicklich verschwindet.

Bei der Auflösung ausgefällter Schwefelmetalle verfahre ich auf folgende Weise. Nachdem ich das Filtrum durchstochen und von dem Niederschlage so viel als möglich durch den Trichter niedergespritzt habe, giesse ich aus der Bromwasserflasche ein wenig Bromgas in den Trichter, welcher hernach mit einem Uhrglase zugedeckt wird. Nach einigen Minuten wird das Schwefelmetall nach dieser einen Behandlung in der Regel aufgelöst und von dem Papiere, welches dann ausgewaschen wird, aufgenommen sein. Zu grösserer Sicherheit kann man zuletzt ein wenig Bromwasser auf das Filtrum tropfen. Durch Zusatz der nöthigen Menge Brom zum Niederschlage löst sich dieser beim Umschütteln leicht auf. Man entgeht also ganz der Beschwerde, welche mit dem Verbrennen des Filtrums verbunden ist.

Brom macht, wie bekannt, aus Ammoniak Stikstoff frei und kann somit als Oxydationsmittel in einer ammoniakalischen Flüssigkeit nicht angewendet werden. Ammoniak kann deshalb oft mit Vortheil gebraucht werden, um einen Ueberschuss von Brom zu entfernen. Die Anwesenheit der Ammoniaksalze hindert bisweilen die oxydirende Wirkung des Bromes. Die Hyperoxyde von Nickel, Kobalt und Mangan werden in einer Flüssigkeit, welche Ammoniaksalze enthält, nicht durch Brom gebildet. Eisenoxydul, Zinnoxydul und Quecksilberoxydulsalze werden dagegen in einer sauren Auflösung, wenn auch die Flüssigkeit ein Ammoniaksalz enthält, leicht von Brom oxydirt.

Das Brom, welches gewöhnlich im Handel vorkommt, ist nicht rein. Es enthält in der Regel einen Stoff aufgelöst, welcher Kautschuk zu sein

scheint. Man muss es daher, ehe man es anwendet, in einem Apparate ohne irgend eine Kautschukverbindung einer Destillation unterwerfen.

Christiania, den 30. März 1871.

Ueber Titriren des Zinks mittels Schwefelnatriums.

Von

O. Schott.

Seitdem das Titriren des Zinks mittels Schwefelnatriums bekannt ist, sind sehr viele Methoden zur Erkennung der Endreaction vorgeschlagen worden und in Anwendung gekommen.

Im Laboratorium der hiesigen polytechnischen Schule wird zur Erkennung der Endreaction ein Papier angewandt, welches nach meinen Versuchen vor den bis jetzt vorgeschlagenen Mitteln entschiedene Vorzüge besitzt.

Dieses Papier ist das im Handel vorkommende sogenannte Polka-Papier, welches zur Herstellung von Visitenkarten dient. Man stellt es dar, indem man gewöhnliches geleimtes Papier mit einem Ueberzuge von kohlensaurem Bleioxyd versieht und glatt walzt.

Die Erkennung der Endreaction mit diesem Papier geschieht folgendermaassen:

Die zu untersuchende, ammoniakalische Zinklösung wird in ein Becherglas gebracht, auf $^1/_2$ Liter verdünnt und Schwefelnatrium einlaufen gelassen. Alsdann nimmt man eine Glasröhre von 25 Centim. Länge und 7 Millim. Durchmesser, taucht dieselbe in die Flüssigkeit, rührt mittels derselben um, legt oben den Zeigefinger auf und hebt in der Röhre eine Flüssigkeitssäule heraus. Andererseits nimmt man von dem Papiere, welches man in Stücke von 6 Centim. Breite und 9 Centim. Länge geschnitten hat, ein Stück und hält es etwas geneigt oberhalb des Becherglases. Das freie Ende der Röhre setzt man auf das Papier etwa 2 Centim. vom Rande auf, lüftet den Finger und lässt ganz langsam die Flüssigkeit aus der Röhre in das unterstehende Becherglas fliessen.

Wenn alle Flüssigkeit aus der Röhre ausgelaufen ist, hebt man dieselbe ab und sieht nach, ob sich ein brauner Ring da gebildet hat, wo die Flüssigkeit zwischen dem Röhrenende und dem Papier durchgeflossen

ist, was sich sehr leicht erkennen lässt. Ist der Ring nicht eingetreten, so setzt man wieder Schwefelnatriumlösung zu und versucht bis sich die Reaction einstellt.

Bei dem Versuche hat man zu beachten, dass, ehe man die Glasröhre auf das Papier setzt, dieselbe bei gelüftetem Zeigefinger erst aus der Flüssigkeit ausgehoben wird, damit die von dem vorherigen Versuch noch darin enthaltene Flüssigkeit, auf welche das zuletzt eingelaufene Schwefelnatrium noch nicht eingewirkt hatte, nicht noch einmal versucht werde.

Auch muss man, wenn das Ende der Operation nahe ist, ungefähr eine halbe Minute unter Umrühren warten, ehe man versucht, damit das Schwefelnatrium vertheilt ist und Zeit zur Einwirkung habe. Ausserdem hat man darauf zu achten, dass die Operation in einem von Schwefelwasserstoff absolut freien Raume vorgenommen werde, da man sonst immer die Reaction erhält, ehe noch ein Ueberschuss von Schwefelnatrium da ist.

Die Glasröhre darf nicht zu fest auf das Papier gedrückt werden, da sich sonst ein scharf begrenzter, brauner Ring bildet, ehe noch das Ende da ist (wahrscheinlich wirkt dann das Schwefelzink auf das Bleipapier, welches dadurch eine rauhe Oberfläche erhält). Der so entstehende braune Ring ist aber von dem der wirklichen Endreaction leicht zu unterscheiden, da ersterer scharf begrenzt ist und letzterer allmählich in Weiss übergeht; es braucht dabei natürlich der Ring dem Umfange der Röhre entsprechend nicht vollständig zu sein; sondern es zeigt sich da das Bruchstück eines Ringes, wo die Flüssigkeit zwischen Röhre und Papier durchgelaufen ist.

Die Glasröhre muss unten möglichst eben und glatt sein, was man wohl am besten dadurch erreicht, dass man sie zuerst abschleift und dann leicht umschmilzt. Zur Feststellung der Empfindlichkeit dieses Papieres wurde dasselbe mit andern Papieren verglichen und folgende Versuche angestellt.

In eine in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilte Bürette wurde eine Schwefelnatriumlösung gebracht, von der 1 CC. 0,00255 Grm. Zink entsprach. Von derselben wurden in ein Becherglas, welches ein halbes Liter destill. Wassers enthielt, ein Zehntel-CC., dann wieder ein Zehntel-CC. u. s. w. einlaufen gelassen und nach jedem Einlauf eine Reaction auf die Empfindlichkeit folgender Papiere angestellt:

1) Blei-Polkapapier,

2) Bleipapier nach Fresenius bereitet, indem man Filtrirpapier mit einem Ueberzuge von kohlensaurem Bleioxyd versieht.

3) Kobaltpapier bereitet nach A. Deus, Zeitschrift für analytische Chemie 9. Jahrgang, 4. Heft, p. 465.

Auf Bleipapier nach Fresenius bereitet wurde auch so geprüft, dass mit einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre langsam 1—2 Tropfen in das Papier einsaugen gemacht wurden. Sonst wurden Kobaltpapier und Bleipapier nach Fresenius, wie gewöhnlich mit einem Glasstabe versucht, an dem durch Eintauchen in die Zinklösung 1 Tropfen hängen geblieben war, den man auf das Papier tropfen liess. Nach Zusatz von ein Zehntel-CC. zeigte keins von allen Papieren eine Reaction. Nach Zusatz des zweiten Zehntels zeigte Blei-Polkapapier einen deutlichen Ring. Von den beiden andern Papieren zeigte das nach Fresenius bereitete Bleipapier nur dann einen deutlichen Flecken, als es mit der in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre versucht wurde. Bei dem dritten Zehntel ergab das nach Fresenius bereitete Papier mit einem Glasstabe versucht einen sehr schwachen, jedoch nicht als Endreaction anzuerkennenden Fleck; Blei-Polkapapier und Fresenius'sches Papier, mit der ausgezogenen Spitze versucht, geben sehr deutliche Flecken.

Beim vierten Zehntel war der Flecken auf Fresenius'schem Bleipapier mit Glasstab nicht viel deutlicher als vorher, erst beim fünften Zehntel wurde derselbe deutlich genug.

Hierbei muss ich jedoch bemerken, dass das Bleipapier ohne übergelegtes Filtrirpapier versucht wurde, da hierbei ja nicht Schwefelzink störend einwirkte und es sich überhaupt nur um die absolute Genauigkeit der Papiere handelte. Es wurde nun nach und nach immer ein Zehntel-CC. zugefügt, dabei zeigte sich erst bei dem elften Zehntel durch Kobaltpapier eine sehr schwache Färbung, welche erst nach einer Minute eintrat. Deutlich erkennbar wurde die Reaction erst beim sechzehnten Zehntel und nach einer Minute langem Warten.

Daraus ergibt sich, dass Blei-Polkapapier und Fresenius'sches Bleipapier mit einer ausgezogenen Glasröhre versucht am genauesten sind, was im Grunde genommen ganz natürlich ist, da bei dem Blei-Polkapapier die in der ganzen Röhre enthaltene Flüssigkeitssäule wirksam auftritt und hauptsächlich auf dem Punkte seine Wirksamkeit erscheint, wo die Flüssigkeit zwischen Röhre und Papier durchläuft.

Das Bleipapier nach Fresenius mit der ausgezogenen Röhre versucht wirkt ebenso, nur dass hierbei eine geringere Menge Flüssigkeit die Wirksamkeit auf einen noch geringeren Fleck concentrirt.

Zum Belege wurden noch folgende Titrirungen ausgeführt:

25 CC. einer Zinklösung wurden mit einer Pipette abgemessen, mit 5 CC. Ammoniak versetzt, die Flüssigkeit auf ein halb Litre verdünnt und Schwefelnatrium zugesetzt; dabei zeigte sich mit Blei-Polkapapier die Endreaction nach einem Verbrauch von 57,4 CC. Schwefelnatriumlösung. Bei Fresenius'schem Bleipapier zeigte sich die Reaction bei Anwendung von 60 CC. und bei Kobaltpapier erst bei 62 CC. Schwefelnatriumlösung.

Hierbei mache ich nochmals darauf aufmerksam, dass die Glasröhre nicht zu fest in das Papier eingedrückt werde, da sich alsdann der scharf begrenzte schwarze Ring bildet.

Zum Abhalten des Schwefelzinks von dem Fresenius'schen Bleipapier wurde Fliesspapier übergelegt, wodurch sich erklärt, dass die Endreaction um 2,6 CC. später eintrat als bei der Probe durch Blei-Polkapapier, was ja bei dem blossen Verdünnen des Schwefelnatriums bei Weglassung des Fliesspapiers nach obigem Versuch nicht eintrat, indem sich dabei nur 0,5 CC. Differenz zeigte. Das Fresenius'sche Bleipapier wurde auch mit der Glasröhre mit ausgezogener Spitze versucht, wobei man nöthig hat, so lange zu warten, bis sich das ausgefällte Schwefelzink abgesetzt hat. Ich fand jedoch keine zuverlässigen Resultate, denn das Schwefelzink setzte sich auch nach einiger Zeit nicht vollständig ab, so dass die Reaction auch vom Schwefelzink hätte herrühren können, auch ist die Methode sehr zeitraubend.

Dieselbe Titrirung mit 25 CC. Zinklösung wurde ein zweites Mal ausgeführt und genau dieselben Resultate erhalten.

Ein dritter Versuch wurde angestellt, indem 20,9 CC. Zinklösung mittels einer Bürette abgemessen wurden; dabei zeigte sich die Endreaction durch Blei-Polkapapier bei 48,4 CC. und durch die übrigen Papiere entsprechend später. Nach der Berechnung aus obigen Resultaten hätten 48 CC. Schwefelnatriumlösung gebraucht werden müssen, was sich durch die Verschiedenheit der Messgefässe erklärt, da für die beiden ersten Versuche zum Abmessen der Zinklösung eine 25 CC. Pipette verwendet wurde und für den letzten eine Bürette.

Zur Bestimmung der in der Zinklösung enthaltenen Menge Zink wurden 50 CC. derselben mit kohlensaurem Natron gefällt, geglüht und

gewogen, wobei sich auf 25 CC. Zinklösung ein Gehalt von 0,1476 Grm. Zink ergab. Durch Titriren von 25 CC. der Zinklösung hatte sich ein Gehalt von 0,1463 Grm. herausgestellt. Die Differenz zwischen den beiden Zahlen liegt jedenfalls in der Titrestellung des Schwefelnatriums, da es sehr schwer fällt reines Zink zu erhalten.

Alles bisher Gesagte zusammengefasst, ist es klar, dass das Blei-Polkapapier vor allen anderen Papieren den Vorzug verdient, denn erstens gestattet diese Methode eine schnellere Ausführung und zweitens eine grössere Genauigkeit, welche theils durch die grössere Empfindlichkeit des Papieres, theils dadurch bedingt wird, dass die auf Schwefelnatrium geprüfte Flüssigkeit nicht wie sonst verloren geht, sondern in das Becherglas zurückläuft. Es dürfte daher diese Methode jedenfalls Beachtung verdienen, obschon eine gewisse Uebung zur Ausführung und zur Erkennung der Endreaction gehört, die aber keineswegs schwierig zu erlangen ist.

Aachen, im Mai 1871.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Eine Combination des Gewichtsaräometers mit einem Scalenaräometer an einem Apparate zur Ausführung gewisser chemischer Analysen hat, wie wir in einem früheren Jahrgange*) berichteten, W. Gintl durchgeführt. Dasselbe Princip benutzt H. Bardeleben**) zur Construction eines Apparates, welcher nur zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper dienen soll. Der in Fig. 7 in halber nat. Grösse abgebildete Apparat ist im Wesentlichen ein Nicholson'sches Aräometer und ganz von Glas,

*) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 193.

**) Bericht über die Provinzial-Gewerbeschule zu Bochum für 1869 durch polyt. Centralbl. Jahr 1870, p. 531.

Fig. 7.

mit Ausnahme der Platindrähte, mittels welcher das untere, durchlöcherte Körbchen an dem Körper des Apparates befestigt ist, und des Quecksilbers, welches die Kugel dieses Körbchens enthält. Der Schwerpunct des Quecksilbers, der Aufhängepunct des Schälchens und die Achse des genau calibrirten, überall denselben Durchmesser besitzenden Halses müssen in einer geraden Linie liegen. Die Graduirung des Halses führt der Verf. für Wasser von 14—15⁰ R. folgendermaassen aus. Der Punct, bis zu welchem das Instrument in das Wasser einsinkt, wird mit 0 bezeichnet. Darauf werden soviel Grammgewichte auf den aufgesetzten Teller gelegt, bis das Instrument nahezu bis an die Stelle des Halses einsinkt, an welcher sich der Teller befindet. Wären hierzu z. B. 6 Grm. erforderlich gewesen, so wird dieser Punct mit 6 bezeichnet. Die Entfernung zwischen Punct 0 und Punct 6 wird mit der Theilmaschine in sechs gleiche Theile und jedes Sechstel wiederum in möglichst viele decimale Unterabtheilungen getheilt. Der Cylinder, in welchen, nachdem er mit destillirtem Wasser von 15⁰ R. gefüllt ist, das Instrument eingesenkt wird, darf nur einen um wenige Millimeter stärkeren Durchmesser haben als der Bauch des Aräometers. Beträgt die Differenz des Durchmessers des Cylinders und des Bauches nur 2 MM., so bildet sich zwischen Cylinderwand und Bauch ein Wasserring aus von 1 MM. Breite, dessen capillare Wirkung stark genug ist, um die sonst so lästigen, horizontalen und verticalen Schwankungen des Aräometers fast ganz aufzuheben. Lässt man beim Einsenken und Belasten des Instrumentes den Hals jedesmal leicht durch die Finger gleiten, so nimmt dasselbe fast augenblicklich seine Gleichgewichtslage an.

Der Punct, bis zu welchem das Instrument einsinkt, wenn ein Körper auf dem aufgesetzten Teller liegt, gibt dessen absolutes Gewicht an, und die Differenz zwischen diesem Puncte und demjenigen, bis zu welchem das Einsinken statthat, wenn der Körper in dem angehängten Körbchen sich befindet, liefert den Gewichtsverlust, den derselbe im Wasser erleidet, aus welchen Daten das specifische Gewicht gefunden wird.

Beim wiederholten Eintauchen des Aräometers muss der Hals jedes-

mal mit Fliesspapier von dem adhärirenden Wasser befreit werden. Hat das Aräometer längere Zeit im Wasser gestanden, so kommt es vor, dass sich sowohl an den Wandungen des Cylinders als auch auf dem Instrumente selbst Luftblasen angesetzt haben. Diese müssen vor dem Versuche durch Auf- und Niederbewegen des Aräometers, oder, im Falle diese Manipulation nicht ausreichen sollte, mit Hülfe der Fahne einer Gänsefeder entfernt werden. Auf dieselbe Weise beseitigt man die Luftbläschen, welche sich häufig an dem im Körbchen unter Wasser getauchten Körper ansetzen. Auch darf nicht verabsäumt werden, vor dem Versuch den Körper, dessen specifisches Gewicht man bestimmen will, sorgfältig mit einer weichen Bürste abzureiben, um alle losen Stäubchen zu entfernen.

Sehr poröse Körper, wie z. B. Kokesstückchen, legt man am besten einige Augenblicke in heisses, kurz vorher ausgekochtes destillirtes Wasser, wodurch die adhärirende Luft vollständig ausgetrieben wird. Darauf lässt man den von Luft befreiten Körper unter kaltem Wasser sich bis auf 15° R. abkühlen und bringt ihn dann erst in das Körbchen des Aräometers, um seinen Gewichtsverlust zu ermitteln.

Beim Ablesen des Aräometerstandes auf der Scala hat man zu beachten, dass sich das Auge stets in gleicher Höhe wie der Rand des mit Wasser gefüllten Cylinders befindet. Das Ablesen selbst bietet keine Schwierigkeit, da der durch die Capillarität rings um den Aräometerhals gebildete Meniscus einen scharf abgegrenzten Kranz bildet, dessen Beobachtung bei einiger Uebung keine Täuschung zulässt, und der ein durchaus scharfes Ablesen der Theilstriche der Aräometerscala ermöglicht. Um übrigens, vollkommen unabhängig von den Wirkungen der Capillarität, mit absoluter Schärfe die Ablesungen auszuführen, benutzt der Verf. ein kleines, in eine scharfe Schneide auslaufendes Messinglineal, welches auf den Rand des in diesem Falle nicht vollständig gefüllten Cylinders gelegt und, sobald das Aräometer in Ruhe gekommen ist, bis dicht an den Hals desselben geschoben wird, worauf man den von der Schneide des Lineals markirten Punct abliest. Darauf wird der Körper auf den Teller gelegt und die Ablesung in gleicher Weise ausgeführt. Soll der Körper darauf unter Wasser gewogen werden, so muss man vorher erst wieder die Anfangsstellung ablesen, weil durch Entfernen des am Halse adhärirenden Wassers das Niveau im Cylinder eine Aenderung erfährt.

Der Verf. führt noch die Resultate einer grösseren Anzahl von Bestimmungen specifischer Gewichte an, von denen wir einige hier wieder-

geben wollen. So fand er für Kokes bei drei Versuchen 1,3315, 1,0984 und 1,2726, im Mittel 1,2341, für Bleiglanz 6,5125, 6,2698 und 6,3257, im Mittel 6,3693, mit dem Pyknometer für die Kokes 1,2579, für den Bleiglanz 6,4036. Ein Stück eines Glasstöpsels zeigte mit dem Apparate des Verf.'s in 6, an verschiedenen Tagen ausgeführten, genau übereinstimmenden Versuchen das specif. Gew. 2,5269, mit dem Pyknometer wurden bei drei Versuchen mit einer Anzahl kleinerer Stückchen desselben Glases 2,4873, 2,4926 und 2,4690, im Mittel 2,4829 gefunden.

Als einen besonderen Vorzug des beschriebenen Apparates rühmt der Verf. die Raschheit, mit welcher derselbe die specifischen Gewichte zu bestimmen möglich macht.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Maassanalytische Bestimmung löslicher Fluorverbindungen. P. Guyot*) hat auf die zuerst von G. Nicklès**) beobachtete Eigenschaft des Eisenchlorids (auch bei Gegenwart organischer Substanzen) mit Fluorkalium einen weissen Niederschlag, $Fe_2 F_3, 2 K F$, zu bilden, eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Fluors in den löslichen Verbindungen desselben gegründet, die darin besteht, dass man die Lösung der Fluorverbindung mit einigen Tropfen einer solchen von bernsteinsaurem Ammon vermischt und sodann soviel von einer, nach einer Lösung von reinem Fluorkalium normirten Eisenchloridlösung hinzufügt, bis die Flüssigkeit von gebildetem bernsteinsaurem Eisenoxyd einen braunen Farbenton zeigt. Rhodankalium, Ferrocyankalium oder Tannin lassen sich als Indicatoren nicht anwenden, weil dieselben stets eine mehr oder weniger deutliche Färbung mit dem Eisensalz hervorbringen, ehe alles Fluor abgeschieden ist, was beim bernsteinsauren Ammon nicht der Fall ist. — Zahlenbelege für die Anwendbarkeit der Methode enthält unsere Quelle nicht.

---

*) Compt. rend. Bd. 71, p. 274.

**) Rev. des Cours scient. Bd. 5, p. 390.

Ueber die Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und von Kobaltoxydul. E. H. v. Baumhauer *) hat mehrere der zur Trennung des Eisenoxyds von Nickel- und Kobaltoxydul gebräuchlichen Methoden einer genaueren Prüfung unterzogen und ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass sich die wiederholte Ausfällung des Eisenoxyds in der bekannten Weise mit Ammon aus salmiakhaltiger Lösung am meisten empfiehlt.

Der Verf. wandte bei seiner Untersuchung reines Eisenoxyd, reines Kobalt und reines Nickel an. Ersteres wurde durch Erhitzen von reinem oxalsaurem Eisenoxydul an der Luft, das Kobalt durch Reduction von gereinigtem Roseokobaltchlorid mit Wasserstoff und das Nickel durch Erhitzen von gereinigtem oxalsaurem Nickeloxydul, zuerst an der Luft, und sodann im Wasserstoffstrome dargestellt. Diese Substanzen wurden in Salzsäure in dem Verhältniss aufgelöst, dass nach dem Verdünnen auf 1 Liter die Eisenlösung etwa zehnmal soviel Metall, sowohl als die Nickel-, als auch als die Kobaltlösung enthielt. Nachdem sodann noch der Gehalt der Flüssigkeiten, der der Eisenlösung durch Fällen mit Ammon, der der beiden anderen Lösungen durch Fällen in der Siedhitze mit reinem Natron und Wägen der Niederschläge verificirt worden war — wobei übrigens die Resultate bezüglich des Kobalts schwerlich ganz genau sein konnten —, wurde eine Reihe von Mischungen, einerseits von 25 CC. der Eisenlösung mit 25 CC. der Nickellösung und andererseits von 25 CC. der Eisenlösung mit 25 CC. der Kobaltlösung dargestellt und diese Mischungen nach verschiedenen Methoden analysirt.

Beim Fällen mit	blieben Proc. des angewandten Metalls in Lösung von:	
	Nickel	Kobalt
Ammon aus der heissen Flüssigkeit, sofortigem Abfiltriren und Auswaschen, ...	73	52
bernsteinsaurem Ammon in der Siedhitze aus mit Ammon neutralisirter Lösung, ...	75	69
essigsaurem Natron in der Siedhitze nach vorhergegangener Neutralisation mit kohlensaurem Natron, ...	82	91
reinem, sehr fein pulverisirtem kohlensaurem Baryt	92	85
mit demselben nach vorherigem Erhitzen der Flüssigkeit bis in Nähe des Siedepunctes .	25	44

*) Archiv. Néerlandais. Bd. 6.

Ausserdem versuchte der Verf. die von J. Thomsen*) empfohlene Methode der Fällung des Eisenoxyds aus einer essigsaures Natron und freie Essigsäure enthaltenden Lösung mit phosphorsaurem Natron in der Kälte, fand aber den Niederschlag auch nicht ganz frei von Nickel.

Ferner erhitzte er ein trockenes Gemenge von Eisenoxyd und Nickeloxydul in einem Platinschiffchen unmittelbar, sowie andererseits nach vorhergegangener Reduction mit Wasserstoff in einem Strome von trockenem salzsaurem Gas längere Zeit bis zur Rothgluth, beobachtete aber sowohl in dem Sublimat wie in dem Rückstand in dem Schiffchen die Gegenwart von Nickel.

Endlich versuchte der Verf. nach dem Vorgange G. Werther's**) das Nickeloxydul aus dem durch Ammon erhaltenen Niederschlage von Eisenoxyd durch Kochen mit sehr verdünnter Essigsäure auszuziehen, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. War die Essigsäure sehr verdünnt, so zog sie nicht alles Nickeloxydul aus, wenn sie dagegen ein wenig concentrirter angewandt wurde, ging, selbst bei langem Kochen, Eisenoxyd in Lösung.

Das vom Verf. schliesslich empfohlene Verfahren, bei welchem er bessere Resultate erhielt, ist, wie bereits oben erwähnt, das der wiederholten Fällung mit Ammon. Er beschreibt dasselbe im Einzelnen, wie folgt: Die Eisenchlorid, Chloraluminium, die Chlorüre von Nickel und Kobalt neben Chlormagnesium, Chlorcalcium und den Chloralkalimetallen enthaltende Lösung wird auf Zusatz von Salmiak heiss mit überschüssigem Ammon gefällt. Sodann wird nach dem Absitzen des Niederschlages zuerst die Flüssigkeit durch das Filter gegossen, der Niederschlag noch einmal in ammoniakhaltigem Wasser vertheilt, ebenfalls auf das Filter gebracht, oder noch einige Male vorher gewaschen, und hierauf mit Hülfe eines Glasstabes vorsichtig vom Filter in das Becherglas, worin die Fällung ausgeführt wurde, zurückgebracht. Letzteres Becherglas wird dann, nach vorläufiger Entfernung desjenigen, welches das Filtrat enthält, unter den Trichter gestellt, und durch das Filter heisse, verdünnte Salzsäure gegossen, welche den ganzen Niederschlag im Trichter und im Becherglas auflöst. Hierauf lässt man verdünntes Ammon durch das Filter in das Becherglas fliessen, vollendet in letzterem die Fällung in der Kälte durch überschüssiges concentrirtes Ammon, lässt — namentlich bei Gegenwart von Kobalt — einige Stunden stehen, verdünnt mit Wasser und filtrirt abermals durch

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 6, p. 183.

**) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 459.

dasselbe Filter, worauf dann noch eine ein- oder zweimalige Wiederholung des ganzen Verfahrens eintritt, bis das Filtrat bei Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammoniums nicht mehr gebräunt wird.

Der Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde wird zuerst direct, dann noch einmal nach dem Befeuchten mit Salpetersäure und wiederholtem Glühen gewogen und zuletzt zur Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd als feines Pulver im Silbertiegel mit Natron geschmolzen etc.

Um aus dem Filtrat, in welchem die übrigen Bestandtheile bestimmt werden sollen, den grössten Theil des Salmiaks zu entfernen, dampft der Verf. die nach der zweiten und den folgenden Fällungen durchgelaufenen Flüssigkeiten im Wasserbade zur Trockne und glüht den Rückstand in einem Porcellantiegel. (In Platintiegeln entstehen schwer zu entfernende Flecken von Verbindungen des Platins mit Nickel, welches durch den erhitzten Salmiak reducirt wird.) Der Rückstand wird sodann in concentrirter Salzsäure oder, falls diese nicht ausreicht, in Königswasser gelöst, und die Lösung, nach Entfernung der überschüssigen Säure durch Abdampfen im Wasserbad, dem Filtrat von der ersten Fällung zugefügt etc. etc.

Nach diesem Verfahren erhielt der Verf. von den angewandten Metallen die nachstehend angegebenen Mengen:

Eisen, vollkommen frei von Nickel und Kobalt	99,7	bis	100,5	Proc.
Nickel	99,0	»	99,4	»
Kobalt	99,0	»	100,2	»

Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel. E. Fleischer*) hat auf die vollständige Fällbarkeit von Kobalt und Nickel als Oxyde (Sesquioxyde), sowie auf das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak folgende Bestimmungs- und Trennungsmethode beider Metalle gegründet.

Die saure Lösung, welche beide Metalle enthält, wird mit Bleichnatron und Aetzkali im Ueberschuss versetzt, hierauf noch etwas Bleichnatron zugefügt und dann zum Sieden erhitzt. Sobald der Niederschlag vollständig schwarz geworden ist, hört man auf zu kochen, lässt kurze Zeit absitzen und filtrirt. Auf diese Weise werden beide Metalle so vollständig als Oxyde abgeschieden, dass im Filtrat keine Spur derselben durch Schwefelammonium nachweisbar ist. Die Abscheidung geht um so besser von statten, je reicher die Lösung an Alkali ist. Bemerkenswerth ist auch, dass ätzende Alkalien hierbei besser wirken als kohlensaure.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) Bd. 2, p. 48.

Die unter diesen Umständen gefällten Oxyde haben stets die allgemeine Formel $R_2 O_3$; nur wenn die Fällung in Folge von ungenügendem Zusatz von Bleichnatron unvollständig war und deshalb der Niederschlag nicht braunschwarz ist, können die Oxydule mitgefällt worden sein. Wenn aber die Flüssigkeit nach der Fällung deutlich nach Chlor riecht und der Niederschlag körnig braunschwarz geworden ist, hat man diess nicht zu fürchten.

Das Kobaltoxyd hat im Allgemeinen sehr viel Aehnlichkeit mit dem Nickeloxyd, letzteres ist jedoch etwas leichter reducirbar. So lässt sich die Lösung des Kobaltoxyds in Essigsäure zum Sieden erhitzen, ohne (bei Lichtabschluss) bemerkenswerth zersetzt zu werden; wogegen auch die schwächste Säure eine energische Reduction des Nickeloxyds veranlasst. Noch viel auffallender unterscheiden sich aber die beiden Oxyde in ihrem Verhalten zu Ammoniak. Das Nickeloxyd wird von letzterem schon in der Kälte in einigen Minuten vollständig reducirt, die Kobaltverbindung dagegen kann damit anhaltend gekocht werden, ohne sich zu verändern, so dass im Filtrat keine Spur Kobalt durch Schwefelammonium oder Ferridcyankalium zu finden ist.

Bei der Einwirkung von warmem Ammoniak auf Nickeloxyd entstehen Stickstoff und Nickeloxydul, welches letztere sich zum Theil in dem überschüssigen Ammoniak mit grüner Farbe auflöst. Wenn man nun Kobalt- und Nickeloxyd mit verdünnter Ammoniaklösung zum Sieden erhitzt und filtrirt, so enthält der Rückstand alles Kobalt als Oxyd, mit mehr oder weniger Nickeloxydul, aber keine Spur Nickeloxyd. Die Trennung mit Ammoniak ist durchaus unvollständig, die Reduction des Nickeloxyds aber ganz vollständig. Der erstere Umstand ist für die weitere Bestimmung gleichgültig, die Hauptsache ist, dass der mit Ammoniak behandelte Niederschlag kein Nickeloxyd mehr enthält. In Folge dessen lässt sich darin nach dem Verf. das Kobalt mittels gemessenen Eisenvitriols oder Eisendoppelsalzes und Rückmessung des Ueberschusses mit Chamäleon genau bestimmen.

Die Menge des Nickels bestimmt der Verf. aus der Differenz, indem er in einer zweiten, der ersten gleichen Portion der sauren Lösung von Nickel und Kobalt beide wiederum als Oxyde fällt, den Niederschlag, ohne mit Ammoniak zu kochen, in gemessene Eisensalzlösung bringt und mit Chamäleon titrirt.

Verf. bemerkt, dass die von ihm ausgeführten Analysen gut übereinstimmende Zahlen geliefert haben; numerische Belege dafür enthält

unsere Quelle nicht. Der Schwerpunct der Methode liegt in der vollständigen Fällung und der richtigen Behandlung mit Ammoniak. Verf. wendet reines (von Empyreuma freies) Ammoniak von 0,960 spec. Gew., mit 3 Theilen Wasser verdünnt, zu 30 bis 50 CC. an und erwärmt zum Sieden, worauf gleich filtrirt wird. Das Auswaschen sowohl der Oxyde als auch des mit Ammoniak behandelten Niederschlags geschieht mit heissem Wasser.

Dass nicht unnöthig viel Eisensalz verwendet werde, sowie auch, dass man die Oxyde, nachdem sie vom Filter gespült sind, nicht eher mit Schwefelsäure versetzt, als bis das Eisensalz zugefügt worden ist, versteht sich von selbst.

Die Methode ist nach dem Verf. bei Gegenwart vieler anderer Metalle anwendbar, insbesondere von Zink, Eisen, Chrom, Cadmium, Zinn, Aluminium und den Erdalkalien. Die übrigen Metalle geben in alkalischer Lösung mit Bleichnatron entweder höhere Oxyde, oder sind, wie Kupfer, der Oxydation von Kobalt und Nickel mehr oder weniger hinderlich, weshalb diese vorher abzutrennen sind. Mangan lässt sich nach der bekannten Methode mit Bleichnatron aus essigsaurer Lösung vorher entfernen.

Zum Schluss hebt der Verf. hervor, man könne auch in der Weise verfahren, dass man mit Aetzkali fällt, in Cyankalium wieder löst, mit Bleichnatron kocht und das hierbei, wie bekannt, ganz kobaltfrei niedergeschlagene Nickeloxyd mit Eisenvitriol und Chamäleon bestimmt. Fällt man dann in einer zweiten Portion beide Oxyde — ohne Zusatz von Cyankalium — und zersetzt das Nickeloxyd mit Ammoniak, so lässt sich dadurch auch das Kobalt direct bestimmen.

Ueber die Anwendung von Jod und Brom bei der Aufsuchung kleiner Goldmengen. W. Skey*) zieht für die Extraction kleiner Goldmengen aus quarzigen oder kiesigen etc. Mineralien Jod und Brom sowohl dem Quecksilber als auch dem Chlor vor, letzterem weil dasselbe mehr als die anderen Halogene geneigt sei, die Wasserstoffsäure zu bilden und dann Theile des Minerals aufzulösen, die man ungelöst zu halten beabsichtigt. Jod wird bekanntlich in gleicher Weise oft bei der Analyse von Meteoriten zur Trennung des metallischen Eisens und Nickels von den Silicaten angewandt.

Der Verf. führt für die erwähnte Methode folgende Versuche an:

---

*) Chem. News Bd. 22, p. 245.

2 Grm. eines gerösteten «Waschherd-Häuptels» (buddle headings), von welchem bereits bekannt war, dass er ungefähr 1 Unze Gold in der Tonne enthielt, wurden kurze Zeit mit ihrem gleichen Volum Jodtinctur geschüttelt und absitzen gelassen. Ein Stück schwedisches Filtrirpapier wurde hierauf mit der klar über dem Bodensatz stehenden Flüssigkeit getränkt und eingeäschert. Die Asche hatte eine purpurrothe Farbe, welche bei Zusatz von Bromwasser sofort verschwand. Hierdurch war die Gegenwart von Gold angezeigt. Die ganze Prüfung war in zwanzig Minuten vollendet.

1 Grm. desselben Minerals wurde mit einer solchen Menge Erde vermengt, dass der Gehalt an Gold 0,1 Unze in der Tonne betrug und das Gemenge unter gelegentlichem Umschütteln zwei Stunden lang mit seinem gleichen Volum Jodtinctur in Berührung gelassen. Sodann wurde ein Stück Filtrirpapier mit der Tinctur imprägnirt und getrocknet, letzteres Verfahren fünfmal wiederholt und hierauf das Papier verbrannt. Die Asche hatte eine purpurrothe Farbe und gab Goldreaction.

32 Grm. kieselsäurehaltigen Hämatits wurden fein gepulvert mit niedergeschlagenem Gold im Verhältniss von 0,1 Unze in der Tonne vermischt, geglüht, zwei Stunden lang mit Bromwasser behandelt, abfiltrirt und das Filtrat auf 20 Granmaasse abgedampft, worauf durch Zinnchlorür Gold nachweisbar war.

100 Grm. desselben Minerals in gleicher Weise mit Gold im Verhältniss von 0,025 Unze in der Tonne vermischt und sodann ebenso behandelt, nur dass noch eine Auswaschung des Rückstandes vorgenommen und das Waschwasser mit eingedampft wurde, lieferten eine zwar schwächere, aber noch deutliche Goldreaction.

Als in den beiden letzten Versuchen Jodtinctur dem Bromwasser substituirt, der Einwirkung derselben jedoch zwölf Stunden Zeit gelassen wurde, ergaben sich ähnliche Resultate.

Bei der vergleichungsweise ausgeführten Prüfung nach dem Amalgamirverfahren fand der Verf., dass dasselbe keine entscheidenden Resultate mehr liefert, wenn 100 Grm. der Mineralien angewendet werden und der Gehalt an Gold unter 0,1 Unze in der Tonne herabsinkt, weshalb der Verf. der Prüfung mit Jod oder Brom entschieden den Vorzug gibt, da ein Gehalt von 0,025 Unzen des Metalls in der Tonne in eisenhaltigen Mineralien leicht und rasch aufgefunden werden kann. Wenn man grössere Mengen der zu prüfenden Substanz in Arbeit nehmen würde, möchten sich noch weit geringere Mengen Gold nachweisen lassen.

Auch auf geröstete Schwefelmetalle ist das Verfahren besonders gut anwendbar, weil durch die Röstung, ohne dass eine nennenswerthe Volumenveränderung eintritt, das Gewicht etwa um 25 Proc. abnimmt, also eine gewisse Auflockerung eintritt, welche die Einwirkung der Reagentien begünstigen muss. Dabei werden aus der gerösteten Masse so unbedeutende Quantitäten anderer Substanzen ausgezogen, dass dieselben der Prüfung auf Gold in der eingedampften Lösung nicht hindernd in den Weg treten.

Bezüglich der Wahl zwischen Jodtinctur und Bromwasser gibt der Verf. der ersteren den Vorzug, wenn nur Spuren von Gold vorhanden sind oder das Metall sehr fein durch die Masse des Minerals vertheilt ist, wie es z. B. in Schwefelkiesen vorkommt, bei deren Röstung übrigens eine starke Rothgluth zur Anwendung kommen muss, damit das schwefelsaure Salz vollständig zersetzt wird und nicht zu viel von demselben in Lösung geht. Bei Gegenwart von Silicaten ist eine zu starke Hitze übrigens zu vermeiden, weil diese sonst schmelzen und das Gold theilweise einhüllen. Ist das Mineral kalkhaltig, so erhitzt es der Verf. nach der Röstung noch einmal gelinde mit kohlensaurem Ammon, weil sonst eine zu stark kalkhaltige Lösung erhalten wird.

Auch für die quantitative Schätzung des Goldgehaltes glaubt der Verf. die Methode anwendbar machen zu können, wenn man die Asche des goldhaltigen Papiers mit einer Reihe von Papieraschen vergleicht, welche unter Anwendung verschiedener Goldlösungen von bekanntem Gehalt dargestellt worden sind.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure. Die von von Hauer*) angegebene Methode der Bestimmung der Vanadinsäure in den löslichen Alkalisalzen derselben, welche auf der Unlöslichkeit des vanadinsauren Ammons in einer concentrirten Lösung von Salmiak beruht, liefert nach H. E. Roscoe**) sowohl für die Bestimmung der Säure, wie auch für die der Basis meist zu niedrige Resultate. Einerseits ist es nämlich unmöglich zu verhindern, dass geringe Mengen des Ammonsalzes gelöst bleiben, sowie dass beim Erhitzen des Niederschlages durch dass entweichende Ammoniak nicht auch gewisse Mengen der fein vertheilten Säure mit fortgerissen werden, während andererseits bei der Verflüchtigung der verhältnissmässig grossen Mengen Salmiaks, welche für die Abscheidung der Vanadinsäure erforderlich sind, fast stets auch ein beträchtlicher Verlust

*) Journ. f. pract. Chem. Bd. 69, p. 385.
**) Journ. of the chem. soc. [II] Bd. 9, p. 28.

an Alkali eintritt. Eine bessere Methode besteht nach dem Verf. darin, die Vanadinsäure durch essigsaures Bleioxyd als basisches Bleisalz zu fällen, welches so vollkommen unlöslich ist, dass, wenn es in fein vertheiltem Zustande mit Wasser gekocht und abfiltrirt wird, in dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff kein Blei nachgewiesen werden kann. Das Bleisalz ist ebenso in Essigsäure unlöslich, löst sich aber leicht in Salpetersäure unter Abscheidung von Vanadinsäure, welche sich aber auch wieder vollständig auflöst, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Bei der Analyse eines löslichen vanadinsauren Salzes wird das auf einem Filter gesammelte Bleisalz bei 100⁰ getrocknet und gewogen. Eine bestimmte Quantität des getrockneten Salzes wird dann in Salpetersäure gelöst, das Blei mit Schwefelsäure gefällt und das schwefelsaure Bleioxyd, unter Berücksichtigung der bekannten Vorsichtsmaassregeln des Abdampfens, Zusatzes von Alkohol etc., bestimmt. Das so erhaltene schwefelsaure Bleioxyd ist (entgegen den Angaben von Berzelius) ganz frei von Vanadium, während aus dem Filtrat die Vanadinsäure vollkommen rein und gut krystallisirt durch Abdampfen und Glühen erhalten wird. Das Filtrat von dem vanadinsauren Bleioxyd liefert, nach dem Ausfällen des Bleis mit Schwefelsäure beim Abdampfen das schwefelsaure Alkali vollständig frei von Vanadium.

Zu den Reactionen der orthovanadinsauren Salze bemerkt H. E. Roscoe*), dass in den löslichen Salzen

durch Eisenoxydsalze ein gelatinöser, hellbräunlich gelber, in Salzsäure löslicher, in Essigsäure unlöslicher,
« Eisenoxydulsalze « dunkel grauer,
« Manganoxydulsalze « bräunlich gelber, krystallinischer,
« Zinksalze « gelatinöser, weisser,
« Kobaltsalze « braungrauer, gelatinöser,
« Nickelsalze « canariengelber, krystallinischer,
« Thonerdesalze « hellgelber, gelatinöser, im Ueberschuss beider Reagentien löslicher, beim Kochen mit weisser Farbe wieder entstehender,
« Kupfersalze « apfelgrüner,
« Quecksilberoxydsalze « orangegelber Niederschlag entsteht.

*) Journ. of the chem. soc. [II] Bd. 9, p. 31.

Zur Unterscheidung der orthovanadinsauren Salze von den metavanadinsauren dient am besten das Kupfersalz, indem das metavanadinsaure Kupferoxyd einen hellgelben, krystallinischen, pulverigen Niederschlag bildet.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Reaction auf Chloroform. Zur Auffindung kleiner Mengen von Chloroform, namentlich bei Gegenwart anderer, demselben nahe stehender Verbindungen, kann man sich nach A. W. Hofmann*) mit grossem Vortheil seines Verhaltens zu den Monaminen, in Gegenwart von Alkohol und Natriumhydrat, bedienen, indem der Geruch des entstehenden Isonitrils ein unfehlbares Merkmal der Anwesenheit des Chloroforms ist. Man giesst zu diesem Zweck die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin — jedes andere primäre Monamin leistet denselben Dienst — und alkoholischem Natriumhydrat. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt bald, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen, heftige Reaction unter Entwicklung des characteristisch riechenden Isonitrils. Bromoform und Jodoform geben dieselbe Reaction, auch beobachtet man dieselbe bei sämmtlichen, bei Einwirkung des Alkalis Chloroform, Bromo- und Jodoform liefernden Körpern. Versetzt man z. B. eine Auflösung von Chloral in Anilin mit alkoholischer Kalilösung, so entwickelt sich sofort mit grosser Heftigkeit der Dampf des Isonitrils. Chloräthyliden, welches man in neuerer Zeit statt des Chloroforms für anästhetische Zwecke vorgeschlagen hat, und welches sowohl im Geruch wie Siedepunkt nur wenig vom Chloroform abweicht, liefert in angegebener Weise behandelt kein Isonitril. Die Reaction lässt noch 1 Th. Chloroform in 5000—6000 Th. Alkohol entdecken.

Reaction auf Cyanursäure. Liegt Cyanursäure in irgend erheblicher Menge vor, so genügt zu ihrer Erkennung dieselbe schwach zu trocknen und alsdann in einer kurzen engen Röhre zu erhitzen. Der Geruch des

---

*) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 3, p. 769.

sich entwickelnden Cyansäuredampfes ist so characteristisch, dass man über die Gegenwart oder Abwesenheit der Cyanursäure nicht lange im Zweifel sein würde. Hat man die Säure jedoch in Lösung, oder liegen nur Spuren derselben vor, so kann man sich nach A. W. Hofmann*) mit grossem Vortheil der Schwerlöslichkeit des Natriumcyanurats in heisser concentrirter Natronlauge zur Characterisirung der Säure bedienen. Zu diesem Zwecke wird die Lösung, zweckmässig auf einem Uhrglase, mit concentrirter Natronlauge versetzt und die Flüssigkeit sodann einige Augenblicke über einem Spitzbrenner erwärmt. Bald erscheinen von dem Punkte aus, wo die Flamme auftrifft, prächtig feine Nadeln des cyanursauren Salzes, welche, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, beim Erkalten wieder verschwinden.

Ueber die empfindlichste Farbenprobe auf Strychnin. Wenzell**) empfiehlt als empfindlichstes Reagens auf Strychnin eine Lösung von 1 Th. übermangansaurem Kali in 2000 Th. Schwefelsäure. Der grünen Farbe wegen zieht Wenzell diese Lösung der purpurrothen wässerigen vor, da erstere nicht zu einer Verwechslung mit den durch die Reaction hervorgerufenen Farben führen kann. Die Probe mit übermangansaurem Kali soll noch bei $^1/_{900000}$ zu einem Resultat führen, während bei Anwendung von festem chromsaurem Kali, welches Otto empfiehlt, die Grenze der Empfindlichkeit bei $^1/_{100000}$ liegt.

Zur Kenntniss der Reaction zwischen Harnstoff und salpetriger Säure in wässeriger Lösung. Die Zersetzung des Harnstoffs durch salpetrige Säure wird gewöhnlich durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\text{I.}\quad \mathrm{C}H_4N_2\Theta + N_2\Theta_3 = \mathrm{C}\Theta_2 + N_4 + 2(H_2\Theta),$$

während schon vor Jahren von Wöhler und Liebig die Umsetzungsformel

$$\text{II.}\quad 2(\mathrm{C}H_4N_2\Theta) + N_2\Theta_3 = (NH_4)_2\mathrm{C}\Theta_3 + N_4 + \mathrm{C}\Theta_2$$

aufgestellt wurde. Auf den ersten Blick möchte der ganze Unterschied beider Reactionen in der Menge der zur Anwendung kommenden salpetrigen Säure zu liegen und die Gleichung II die erste Phase der in Gleichung I ausgedrückten Reaction darzustellen scheinen. Allein das Letztere trifft nach den Untersuchungen von A. Claus***) nicht unter

*) Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 3, p. 769.
**) Amer. Journ. of Pharm. 1870, p. 385.
***) Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 4, p. 140.

allen Umständen zu, und die Gleichung II ist nur unter bestimmten Bedingungen richtig. — Setzt man zu einer Harnstofflösung in der Kälte salpetrige Säure, so dass 1 Mol. der letzteren auf 2 Mol. Harnstoff kommt, und erwärmt, so geht die Reaction genau nach Gleichung II vor sich. Trägt man aber in die heisse Harnstofflösung allmählich salpetrige Säure ein, so ist, wenn das obige Verhältniss von 1 Mol. salpetriger Säure auf 2 Mol. Harnstoff erreicht ist, allerdings genau die gleiche Menge $\text{Є}\Theta_2$ und N wie im ersten Versuch entwickelt worden, allein fast die Hälfte des Harnstoffs ist unverändert geblieben. Es ist offenbar im letzteren Falle die Zersetzung nach Gleichung I nur für die Hälfte des Harnstoffs eingetreten:

$$\text{III.}\quad 2(\text{Є}H_4N_2\Theta) + N_2\Theta_3 = \text{Є}H_4N_2\Theta + N_4 + \text{Є}\Theta_2 + 2(H_2\Theta)$$

und, wie man sieht, wird hier aus 2 Mol. Harnstoff genau dieselbe Menge der Gase, wie nach Gleichung II entbunden. Es genügt also, um den Verlauf der Reaction sicher festzustellen, durchaus nicht die Menge der entbundenen Gase zu bestimmen, sondern man muss die nach der Reaction bleibende Lösung auf ihre Bestandtheile prüfen. Erwähnt muss jedoch hier werden, dass als Claus nach dem zweiten Verfahren in die erwärmte Harnstofflösung die salpetrige Säure nach und nach eintrug, niemals die Reaction ganz rein nach der Gleichung III verlief, sondern immer neben unverändertem Harnstoff kohlensaures Ammon gefunden wurde. — Uebrigens finden diese sich scheinbar widersprechenden Thatsachen ihre höchst einfache Erklärung, wenn man von der bekannten Thatsache ausgeht, dass sich 2 Mol. Harnstoff und 1 Mol. salpetrige Säure in der Kälte zu Cyansäure und salpetrigsaurem Ammon umsetzen. Bringt man also die angegebenen Mengen in der Kälte zusammen, so erfolgt zunächst die erste Einwirkung nach der Gleichung:

$$2(\text{Є}H_4N_2\Theta) + N_2\Theta_3 + H_2\Theta = 2(NH_4.\ N\Theta_2) + 2(\text{Є}NH\Theta)$$

und beim Erwärmen erfolgt nun als zweiter Theil der Reaction der Zerfall des salpetrigsauren Ammons in N und $H_2\Theta$ einerseits und die Umsetzung der Cyansäure mit Wasser zu kohlensaurem Ammon und Kohlensäure andererseits, entsprechend den Gleichungen:

$$2(NH_4.\ N\Theta_2) = N_4 + 4(H_2\Theta)\ \text{und}$$
$$2(\text{Є}NH\Theta) + 3(H_2\Theta) = (NH_4)_2\text{Є}\Theta_3 + \text{Є}\Theta_2.$$

Bringt man dagegen in die heisse Harnstofflösung die salpetrige Säure nach und nach, so treten zunächst im Anfang für einen kleinen Theil des Harnstoffs diese Umsetzungen auf einmal ein; aber die nun weiter hinzu-

kommende salpetrige Säure findet neben Harnstoff auch neugebildetes kohlensaures Ammon vor; sie setzt sich, ehe sie weiter auf den Harnstoff wirkt, wenigstens mit einem Theil desselben unter Kohlensäure-Entwicklung in N und $H_2\Theta$ um — so wird abwechselnd immer ein Theil der neu eingeführten salpetrigen Säure bald auf Harnstoff, bald auf kohlensaures Ammon wirken — und damit ist es vollsändig erklärt, warum unter diesen Bedingungen bei Anwendung von 1 Mol. salpetriger Säure auf 2 Mol. Harnstoff ein Theil des letzteren der Reaction entzogen bleiben muss.

Wendet man die salpetrige Säure im Ueberschuss an, d. h. mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Harnstoff, so ist es natürlich gleichgiltig, in welcher Weise der Anfang der Reaction verläuft, schliesslich wird aller Harnstoff zersetzt sein, und zwar entsprechend der Gleichung I. Um diese Gleichung jedoch genau zu verificiren, namentlich die ganze Menge N im freien Zustande zu erhalten, ist es nothwendig, dass die salpetrige Säure ganz frei von Salpetersäure ist, und dass überhaupt die Gegenwart jeder anderen, stärkeren Säure ausgeschlossen ist, denn diese würden auf das gebildete Ammoncarbonat einwirken, dasselbe in Nitrat verwandeln und damit dessen weitere Zersetzung durch salpetrige Säure verhindern. Die Kohlensäure-Bestimmung kann hierdurch natürlich nicht irritirt werden, aber für die Stickstoff-Entwicklung muss ein der Menge der freien Salpetersäure entsprechender Fehler erwachsen. Bei Anwendung einer Lösung von salpetrigsauren Salzen in Salpetersäure zur Zerlegung des Harnstoffs kann man also ebenfalls genau die Reaction der Gleichung I erzielen, wenn zu dieser Lösung gerade nur die Menge Salpetersäure, welche der Base des salpetrigsauren Salzes entspricht, gesetzt wurde und in dieser Beziehung ist die Angabe von Ludwig und Kromeyer über die Millon'sche Reaction, wonach dieselbe immer nur $^2/_3$ des Stickstoffgehaltes aus Harnstoff und salpetriger Säure als freies Stickgas entwickeln und $^1/_3$ als Ammon liefern soll, zu berichtigen, wenigstens zu modificiren. Die Angabe ist nur dann richtig, wenn ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure in der Millon'schen Lösung vorhanden, ja ganz trifft sie sogar nur dann zu, wenn wenigstens 2 Aeq. Salpetersäure auf 1 Aeq. des salpetrigsauren Salzes angewendet werden und bei jedem geringeren Ueberschuss der ersteren Säure wird stets mehr als $^2/_3$ des Stickstoffs im freien Zustande erhalten.

Der Vorgang, wie er der Gleichung II entspricht, lässt sich mithin nur in 2 Fällen genau realisiren. Einmal wenn man die ganze dazu er-

forderliche Menge von salpetriger Säure dem Harnstoff in der Kälte zusetzt und dann erst erhitzt, und zweitens, wenn man mit der salpetrigen Säure zugleich die ihr äquivalente Menge einer stärkeren Säure zufügt. Im letzteren Falle ist es gleichgültig, ob von vornherein oder erst später erhitzt wird und ebenso ist der Zusatz eines Ueberschusses von salpetriger Säure ohne Bedeutung.

Prüfung der Trinkwasser auf organische Substanzen und eine höchst delicate Reaction auf Phosphor. Gestützt auf die Thatsache, dass die in Cloakenwassern enthaltenen Organismen, in Zuckerlösung gebracht, eine Art von Gährung hervorrufen unter gleichzeitiger Bildung von reicher Fungus-Vegetation, schlug Hr. Heisch dieses Phänomen als passendes Mittel zur Entdeckung organischer Materien in Trinkwasser vor. Frankland*) hat diese Erscheinung in seinen zahlreichen Experimenten vollkommen bestätigt gefunden, allein die Entwicklung der Organismen erfolgt nur dann, wenn Phosphorsäure zugegen ist. In Zuckerlösungen, welche Spuren von Cloakenflüssigkeit enthielten und die für viele Tage klar und unverändert blieben, entstanden beinahe allsogleich Zellengebilde und Vibrionen, wenn denselben geringe Spuren eines phosphorsauren Salzes oder Eiweisses oder Thierkohle zugesetzt wurden. Ein zweiter Punkt von Interesse war zu erfahren, ob wohl in allen Fällen die Keime der sich bildenden Organismen dem Wasser selbst angehörig seien, oder ob nicht zuweilen solche aus der Atmosphäre stammten. Zu diesem Zwecke wurde Wasser vor der Destillation viele Stunden lang mit Aetznatron und übermangansaurem Kali gekocht und es zeigte sich, dass eine oft nur momentane Berührung mit der atmosphärischen Luft genügend ist, um Keime in die vorher von denselben freien Wasser einzuführen. Die durch die Keime der Atmosphäre hervorgebrachten Organismen waren nahezu identisch mit jenen, welche durch von Cloaken stammende Keime erzeugt werden.

Der Umstand, dass die Entwicklung von Zellengebilden von der Gegenwart von Phosphor in irgend einer Gestalt abhängig ist, wird von Frankland als eine höchst delicate Reaction auf Phosphor vorgeschlagen. Der geschickteste Analytiker dürfte schwerlich im Stande sein, in 60 Grm. Wasser jene Menge von Phosphorsäure zu finden, welche durch den Zusatz eines Tropfens verdünnter Eiweisslösung in dasselbe eingeführt wird; allein jene atmosphärischen Keime finden dieselbe auf,

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 4, p. 169.

bemächtigen sich derselben und offenbaren durch ihre Entwickelung deren Vorhandensein.

Frankland zieht aus seinen Versuchen schliesslich folgende Schlüsse:

Trinkwasser, gemischt mit Cloakenstoffen, Eiweiss, Harn, oder in Berührung gebracht mit Thierkohle, entwickelt nach Zusatz geringer Mengen Zuckers bei geigneter Temperatur eine Fungoid-Vegetation.

Die Keime der Organismen existiren in der Atmosphäre und jedes Wasser enthält dieselben nach momentaner Berührung mit der Luft. Die Entwicklung dieser Keime kann ohne die Gegenwart von Phosphorsäure, oder einem phosphorsauren Salze, oder Phosphor in irgend welcher Verbindung nicht stattfinden. In Wasser, wie immer verunreinigt mit organischen Keimen, wenn sonst frei von Phosphor, gedeihen dieselben nicht. Diese unerlässliche Bedingung für das Entstehen der niedrigsten Organismen veranlasst Frankland den bekannten Ausspruch «Ohne Phosphor kein Gedanke» in «Ohne Phosphor gar kein Leben» umzuwandeln.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Werthbestimmung des Chloralhydrats. Die Werthbestimmung des Chloralhydrats, welche bekanntlich darauf beruht die Menge des durch ätzende Alkalien daraus abgeschiedenen Chloroforms zu bestimmen, führt man nach C. Müller*) am einfachsten in folgender Weise aus: Man wendet eine vom Boden aus in $^1/_{10}$ CC. getheilte Glasröhre an, füllt in dieselbe 25 Grm. Chloralhydrat und schichtet vorsichtig unter Abkühlung eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Aetzkali darauf und schliesst die Röhre durch einen guten Stopfen. Nach einigen Augenblicken ist die erste heftige Reaction vorüber und man kann ohne Gefahr durch vorsichtiges Neigen und schliessliches Schütteln die Reaction vollenden. Nach Verlauf einiger Stunden haben sich die Flüssigkeitsschichten scharf und klar von einander getrennt. Man braucht jetzt nur die CC. des gebildeten Chloroforms abzulesen, mit dem spec. Gw. desselben zu multipliciren (mit Berücksichtigung der Temperatur), um daraus durch einfache Rechnung die Procente des gebildeten Chloroforms zu finden. Nach diesem Verfahren erhielt Müller folgende Resultate:

---

*) Zeitschr. f. Chemie. Bd. 14, p. 66.

1. Chloralhydrat in Kuchenform:

a. 71,6 Proc.
b. 71,9 »
c. 72,0 »

2. In Krystallen:

a. 71,2 Proc.
b. 71,4 »

} Theoretisch berechnet 72,2 Proc.

Zur Weinanalyse. Nach Tuchschmid*) dient der Obstwein in der Schweiz häufig zur Verfälschung von schlechteren Weinsorten, ohne dass man bis jetzt im Stande war diese Fälschung mit einiger Sicherheit zu ermitteln. Bei der Vergleichung der Zusammensetzung der Obstweine mit derjenigen der Traubenweine fand Tuchschmid eine grosse Differenz im Aschengehalt dieser Getränke. Der Obstwein enthält im Mittel von zahlreichen Bestimmungen 0,11 bis 0,40 Proc. $CaCO_3$, während der Kalkgehalt des Traubenweins höchstens 0,049 Proc. ausmacht. Es lässt sich gestützt hierauf das Minimum des Zusatzes von Obstwein zu Traubenwein berechnen.

Ist nämlich w die Anzahl der CC. Wein, die in 100 CC. eines Gemisches beider Getränke enthalten sind; t die Anzahl CC. Obstwein und a die gefundene Menge $CaCO_3$, so ist

$$a(t + w) = 0{,}04\ w + 0{,}1\ t.$$
$$t = 100 - w$$

wenn 0,04 das Maximum des Kalkgehalts vom Wein und 0,1 das Minimum des Kalkgehalts von Obstwein bezeichnet

$$t = \frac{100a - 4}{0{,}06} \qquad w = \frac{10 - 100a}{0{,}06}.$$

Die Bestimmung des Kalks wird wie gewöhnlich ausgeführt.

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 3, p. 971.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Zur Hydrotimetrie. A. Müller*) macht darauf aufmerksam, dass die hydrotimetrische Bestimmung von Schwefelsäure, wie auch von Chlor, welche sich auf den Härteunterschied gründet, den ein gekochtes Wasser vor und nach der Fällung mit einer gewissen überschüssigen Menge Chlorbaryum (oder Baryumnitrat), beziehungsweise mit Silbernitrat zeigt, bei gehöriger Fällungsdauer, geschickter Ausführung und Anbringung der nöthigen Correctionen für stattfindende Verdünnung recht befriedigende Resultate liefert, jedoch nur dann, wenn in dem zu prüfenden Wasser mit geringem Magnesiagehalt der fragliche electronegative Bestandtheil dem Kalk einfach oder multipel äquivalent und der Ueberschuss des Fällungsmittels gering ist; einen je kleineren Bruchtheil aber jener electronegative Bestandtheil von dem Gehalt an Kalk und besonders an Magnesia, sowie von dem zugesetzten Fällungsmittel ausmache, um so mehr falle seine Bestimmung innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen und werde bei sehr vielen Wassern völlig trügerisch, in der Art, dass man sogar bisweilen zu negativen Werthen gelange. Eine auxiliäre Verminderung der bleibenden Härte oder der durch das Fällungsmittel künstlich erzeugten, sei nicht immer möglich und jedenfalls umständlich. Mit Recht empfehle daher H. Trommsdorff**) den Chlorgehalt lieber durch directe Titration mit Silberlösung bei Gegenwart von Chromsäure zu bestimmen, als auf dem Umwege mittels Seife. Die directe Titrirung lasse bei einiger Aufmerksamkeit den Chlorgehalt bis herunter zu 10 Milliontel annährend finden. Wo es sich um Statistik handle, sei aber zu rathen, schon bei weniger geringem Chlorgehalt für die Titrirung eine grössere Menge Wasser, welche wenigstens 0,1 Milliatom oder 3,55 Mgrm. Chlor enthält, passend zu concentriren.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 793.

**) Diese Zeitschr. Bd. 8, p. 341.

Wo eine noch grössere Genauigkeit angestrebt wird, befolgt der Verf. ein Verfahren, welches er folgendermaassen beschreibt: Eine genügende Wassermenge wird, nach gehöriger Concentrirung, mit Salpetersäure angesäuert und heiss mit so viel Silberlösung gefällt, als die vorausgegangene Titrirung erfordert (oder es wird auch die titrirte Wasserportion selbst mit etwas Salpetersäure und einer äquivalenten Menge Salzsäure einige Zeit erwärmt). Nach völliger Klärung versetzt man einen kleinen Theil der Lösung mit (z. B. 0,25 oder 0,5 u. s. w. Zehntel CC.) Silberlösung, einen anderen mit äquivalenter Salzsäuremenge und beobachtet die Richtung und den Grad der Fällung.

Bei vorhandener Präponderanz giesst man die geprüften Theile zurück und halbirt das Ganze genau. Die eine Hälfte wird alsdann mit soviel desjenigen Reagens, welches (die stärkere) Trübung hervorgerufen hatte, versetzt, dass von ihm ein (geringer) Ueberschuss verbleibt. Darauf mischt man Theile beider Hälften in verschiedenen Verhältnissen, so dass die Mischungen in einer regelmässigen Stufenleiter die beiderseitigen Extreme mit ihren Ueberschüssen vermitteln. Aus 100 CC. Gesammtlösung erhält man z. B. zwei Hälften à 50 CC., No. I und No. V; indem man von jeder 20 CC. in ein auf 20 und auf 40 CC. graduirtes Proberöhrchen zusammengiesst, entsteht die Scalennummer III, und indem man je 10 CC. dieser Nummer einerseits mit 10 CC. von No. I und andererseits mit 10 CC. von No. V in einem auf 10 und auf 20 CC. graduirten Probirröhrchen mischt, entstehen No. II und No. IV mit je 20 CC. Lösung gleich wie die anderen Nummern. Je nach der verfügbaren Flüssigkeitsmenge kann man selbstverständlich von irgend welcher Cubiccentimeterzahl ausgehen z. B., auch von 25 CC. mit 5 CC. als Scalenmenge.

Nach vollständiger Klärung prüft man einen abgehobenen Theil zuvörderst von No. I und V auf ihren Reagensüberschuss und schreitet von da nach der entgegengesetzten Seite. Nach der Intensität der stattfindenden Reaction ist es leicht, die Nummern anzugeben, zwischen welche die neutrale Grenze fällt.

Dass die fragliche Methode genaue Resultate liefern muss, liegt auf der Hand. Sie scheint etwas umständlich, allein abgesehen davon, dass sie bei zahlreichen, gleichzeitig auszuführenden Analysen eine grosse Anzahl nummerirter Probegläschen verlangt, sind die Handgriffe und Reactionen so einfach, dass irgend welche zuverlässige Person weit leichter darauf eingeübt werden kann, als auf eine befriedigende Gewichtsermittelung difficiler Niederschläge.

In ganz ähnlicher Weise verfährt man, mutatis mutandis, bei der Schwefelsäurebestimmung, wobei freilich noch die Schwierigkeit zu überwinden ist, dass man für geringe Schwefelsäuremengen (ca. 10 Mgrm.) zur Zeit noch keine so bequeme Methode besitzt, welche den Gehalt annähernd finden lässt, wie die Chlor-Silbertitrirung. Verf. hofft mittels Chromsäure, welche aus neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung den Baryt fast ebenso vollständig wie Schwefelsäure fällt, das gewünschte Ziel zu erreichen.

Entdeckung von Hämatoxylin im Rothwein. Nach Lapeyrère*) lässt sich die Reaction des Hämatoxylins auf Kupfersalze**) anwenden, um zu prüfen, ob ein Wein mit Blauholzextract gefärbt worden ist, indem ein mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd getränkter Filtrirpapierstreifen beim Eintauchen in solchen Wein blauviolett, in nicht künstlich gefärbtem Rothwein dagegen nur grau oder höchstens röthlichgrau gefärbt wird.

Prüfung der rothen Fruchtzuckersäfte. Bekanntlich versucht man die farbigen Fruchtsäfte durch Mischung von Fruchtäthern, Zuckersaft und den passenden Anilinfarben künstlich darzustellen. Obwohl nun Reactionen zur Erkennung dieser künstlichen Producte existiren, so kommen letztere doch immer wieder auf den Markt, weshalb H. Hager***) auf's Neue auf eine Prüfungsmethode der rothen Fruchtsäfte hinweist. Dieselbe ergibt sich aus folgender Zusammenstellung.

Aechter Syrup.	Künstlich gefärbter Syrup.
Mit dem gleichen Volum 25procentiger Salpetersäure gemischt:	
Er bleibt roth.	Er wird gelb.
Mit dem gleichen Volum 10procentiger oder einer entsprechenden Menge concentrirter Kalilauge oder Aetzammoniak gemischt:	
Er wird violett mit einem Stich in's Grünliche oder blaugrün oder schmutzig rothgrün.	Er wird zuweilen anfangs rosa, dann gelblich und im Verlaufe von mehreren Minuten fast oder ganz farblos.
Mit einem gleichen Volum Sodalösung vermischt:	
Er wird lilafarben oder lilafarben-grünlich oder ganz grün.	Die Farbe bleibt unverändert, oder wird zuweilen um ein Weniges blasser.

*) Journ. de pharm. et de chim. durch polyt. Centralbl. 1870, p. 944.

**) Vgl. diese Zeitschr. Bd. 2, p. 9, und Bd. 9, p. 382.

***) Pharm. Centralh. Bd. 11, p. 113.

Mit einem gleichen Volumen Bleiessig gemischt und aufgekocht:

Es entsteht eine trübe, bläulich grüne oder graugrünliche, nach dem Aufkochen meist olivengrüne Mischung.	Der rothe Farbenton wird nicht wesentlich verändert.

Beiträge zur Prüfung der Oele. F. A. Flückiger*) macht darauf aufmerksam, dass man bei der Prüfung der Oele, sowohl der flüchtigen, wie der fetten, in vielen Fällen die Entschiedenheit der Reaction beträchtlich erhöhen könne, wenn man statt des reinen Oeles eine Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff anwende. Unter den Körpern, welche sich zu chemischer Reaction auf Oele eignen, nimmt die concentrirte Schwefelsäure die erste Stelle ein, indem sie manchen Oelen besondere Färbungen ertheilt, obwohl sie mit den meisten nicht mischbar ist. (Dass die Schwefelsäure übrigens ausnahmsweise Senföl fast ohne Färbung aufzulösen vermag, ist bekanntlich von H. Hager praktisch verwerthet worden). Leider sind alle die Färbungen, welche bei Berührung der Oele mit Schwefelsäure entstehen, bis jetzt noch nicht aus dem Gebiete der reinsten Empirie herausgetreten. Nirgend wissen wir genau, was eigentlich das Product dieser Reaction ist; ja, es fallen die Färbungen selbst unter leicht veränderten Umständen so sehr verschieden aus, dass der Beobachter genöthigt ist, die Vorschriften blindlings einzuhalten, um nur einigermaassen vergleichbare Resultate zu gewinnen. Ein grosser Uebelstand bei der Behandlung der Oele mit Schwefelsäure ist ferner die sehr bedeutende Wärmeentwickelung, welche in den meisten Fällen sofort eintritt, dabei den Verlauf der Reaction gewöhnlich allzusehr beschleunigt, zu weit führt und die gewünschten Erscheinungen allzu rasch wieder der Beobachtung entzieht. Durch erhebliche Verdünnung der Schwefelsäure diesen Uebelständen zu begegnen, ist unstatthaft, weil die auffallendsten Färbungen eben durch die Concentration der Säure bedingt sind. Dagegen empfiehlt sich eine Verdünnung des zu prüfenden Oeles. Unter den mannigfachen hierzu mehr oder weniger geeigneten Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. gibt der Verf. nach mehrfachen Versuchen dem letzteren den Vorzug. Concentrirte Schwefelsäure lässt sich nach den Versuchen des Verf's., entgegen den Angaben von Gmelin**), ohne Wärmeentwicklung

*) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1870, p. 261.

**) Handb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. 1, p. 647.

mit Schwefelkohlenstoff schütteln und greift denselben sogar bei tagelanger Berührung in geschlossener Röhre bei 100° nicht an. Durch Verdünnung der zu prüfenden Oele mit Schwefelkohlenstoff gelingt es leicht einige der bezüglichen Reactionen so herabzustimmen, dass sie reiner und langsamer verlaufen, daher schärfer beobachtet und verglichen werden können.

Als Belege für diese Angaben führt der Verf. einige Beispiele aus der Classe der ätherischen und aus der der fetten Oele an, bei denen die Resultate seinen Erwartungen entsprachen, was übrigens doch nicht in allen von ihm geprüften Fällen eintrat.

Löst man einen einzigen Tropfen Baldrianöl in 10 bis 15 Tropfen Schwefelkohlenstoff und schüttelt man mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. *), so nimmt die Säure eine rothe, die Oellösung nach einer Viertelstunde eine grünliche Farbe an. Schüttelt man nun mit 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so geht die Farbe der Oellösung in Roth, Violett bis Blau über. Eine bei weitem intensivere, prachtvoll blaue Farbe entsteht, wenn 1 Tropfen Baldrianöl mit 15 Tropfen Schwefelkohlenstoff und 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure heftig geschüttelt und schliesslich 1 Tropfen Salpetersäure zugegeben wird. Die Färbung ist so tief dunkelblau, dass sie noch bei Anwendung von $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Tropfen Baldrianöl eintritt. Diese höchst empfindliche Reaction kann auch mit Hülfe von Chloroform oder Benzol, nicht so gut mit Aether, hervorgerufen werden; desgleichen kann man die Salpetersäure durch syrupdicke Phosphorsäure ersetzen, sofern Schwefelsäure mitwirkt. Weder Phosphorsäure, noch Salpetersäure allein genügen; jedoch tritt eine ebenso tief dunkelblaue oder violette, ziemlich beständige Färbung auf, wenn Phosphorsäureanhydrid in Baldrianöl eingetragen wird. Uebermangansäure, Chromsäure und Chlorsäure wirken nicht.

Welcher der Bestandtheile des Baldrianöls die beschriebene Erscheinung eigentlich hervorruft, darüber vermag der Verf. dermalen Mittheilungen noch nicht zu machen, ausser der, dass er, wie zu erwarten war, gefunden hat, Baldriansäure sei nicht die Ursache derselben. Andererseits hat der Verf. sich überzeugt, dass die violette Färbung bei einer Reihe von anderen ätherischen Oelen nicht eintritt, oder dass wenigstens das Product der Einwirkung der Säure sich nicht in Schwefelkohlenstoff löst. Immerhin stellt die Reaction nur erst eine sogenannte Identitäts-

*) Selbst rauchende Salpetersäure greift den Schwefelkohlenstoff nicht an.

reaction dar, welche darüber belehrt, ob Baldrianöl vorliegt oder nicht; einen Schluss auf Beimengungen gibt sie nur insofern an die Hand, als durch solche die Reinheit und Intensität der Farbe beeinträchtigt wird.

Obwohl die beschriebene Reaction mit vom Verf. selbst dargestelltem, wie mit aus zuverlässigen Quellen bezogenem käuflichem Baldrianöl stets eintrat, so drückt er doch den Wunsch aus, dass auch andere Chemiker seine Angaben prüfen möchten, indem er es immerhin für möglich hält, dass das Alter des Oels die Reaction beeinträchtigen könne.

Bis jetzt hat der Verf. nur ein ätherisches Oel angetroffen, welches sich gegen das erkaltete Säuregemische ganz so verhält wie das Baldrianöl; es ist diess das Oel des sogenannten Gurjun-Balsams, welches übrigens im Handel gar nicht vorkommt, und zudem erst bei 256^0 bis 260^0 destillirt. Der Gurjun-Balsam selbst zeigt ebenfalls das gleiche Verhalten zu dem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, so dass dadurch ein Mittel zur Unterscheidung dieses Balsams vom Copaivabalsam gegeben ist. Führt man nämlich die fragliche Reaction mit den verschiedenen Copaiva-Sorten aus, so erhält man höchstens mit derjenigen von Maranham (Para) eine schwach röthliche Schwefelkohlenstofflösung. Die Sorte aus Maracaibo färbte sich grünlich und eine dritte, deren Ursprung dem Verf. unbekannt war, zeigte nur eine braune bis schwärzliche Farbe, weshalb die in Rede stehende Reaction noch ein Mittel zur Unterscheidung der einzelnen Copaivabalsamsorten an die Hand gibt, was nach dem Verf. bis jetzt eine Aufgabe war, die durch einfache chemische Mittel noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden konnte. — Auch das Cubebenöl verhält sich dem Copaivaöl ziemlich ähnlich, jedoch ist die Färbung, welche dessen Auflösung in Schwefelkohlenstoff durch das erwähnte Säuregemisch erhält, nicht violett, sondern besonders nach einiger Zeit, mehr rein blau; wenigstens verhielt sich vom Verf. selbst dargestelltes, sehr altes Cubebenöl so, ein frisches stand dem Verf. nicht zu Gebote.

Bei den fetten Oelen bietet die Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff gleichfalls in mehrfacher Richtung Vortheile. Ziemlich eigenthümlich verhält sich z. B. das Ricinusöl. Werden nämlich 3 Theile desselben, gelöst in gleichviel Schwefelkohlenstoff, unter Vermeidung jeglicher Erhitzung ganz allmählich unter Umschütteln mit 2 Theilen roher Schwefelsäure zusammengebracht, so scheidet sich das Ricinusöl als eine schmierige, weissliche bis röthliche Masse ab, welche sich in einem grossen Ueber-

schusse von Schwefelkohlenstoff nicht löst. (Nach dem Auswaschen löst sich das Oel wieder darin).

Im Sesamöl findet sich ein muthmaasslich harziger Stoff in geringer Menge, welcher die Eigenschaft hat, in Berührung mit einem abgekühlten Gemenge concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure zu gleichen Theilen eine blaugrüne Farbe anzunehmen, welche Reaction bekanntlich von Behrens *) aufgefunden und für die Prüfung des Sesamöls zuerst benutzt worden ist. Diese Reaction lässt sich durch vorherige Auflösung des Oels in Schwefelkohlenstoff nicht verbessern, wohl aber einigermaassen in folgender Weise: Man giesse 5 Tropfen Sesamöl auf 5 Tropfen des genannten erkalteten Säuregemisches und bringe beide Flüssigkeitsschichten durch Neigen des Probirrohres in Berührung, so dass eine grüne Mittelzone entsteht. Durch unverzügliches Zugiessen von ungefähr 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff und Umschütteln lässt sich jetzt eine obere schön grüne Schicht herstellen, welche sich etwas langsamer entfärbt, als es sonst geschehen würde.

Besonders auffallend ist das Verhalten des Leberthranes. Löst man auch nur einen einzigen Tropfen desselben in ungefähr 19 Tropfen Schwefelkohlenstoff und fügt man dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu, so nimmt die Auflösung eine ganz prachtvoll violette, sehr rasch in Braun übergehende Farbe an. Hierin liegt, wie es scheint, ein sehr wohl brauchbarer diagnostischer Character des Thranes, wenigstens fand der Verf. das Verhalten anderer Oele unter denselben Umständen ganz abweichend. Bruchtheile eines Tropfens Thran geben schon die Färbung.

Zur Chlorometrie. Cl. Winkler **) vertheidigt die in der Technik vielfach Anwendung findende Methode der Chlorkalkprüfung von R. Wagner ***) gegen die von Fr. Mohr †) daran gemachten Ausstellungen. Wagner schreibt für die Ausführung seines Verfahrens vor auf 1 Grm. in 100 CC. Wasser gelösten Chlorkalks 2,5 Grm. Jodkalium, in 25 CC. Wasser gelöst, anzuwenden, zu dem Gemische so lange Salzsäure hinzuzufügen bis schwach saure Reaction eingetreten ist, und das ausgeschiedene Jod mit $^{2}/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron zu bestimmen. — Verf. hat

*) Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1866, p. 286.

**) Dingler, polyt. Journ. Bd. 198, p. 143.

***) Ebendas. Bd. 154, p. 146.

†) Lehrb. d. Titrirmethode. 3. Aufl., p. 268. Diese Zeitschr. Bd. 8. p. 311.

zunächst diese Methode mit der von Penot (Zusatz von arsenigsaurem Natron zu der Chlorkalklösung, bis ein aus der Flüssigkeit herausgenommener Tropfen Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut) und mit der von F. Mohr (Zusatz von überschüssigem arsenigsaurem Natron zu der Chlorkalklösung und Bestimmung dieses Ueberschusses mit Jodlösung) verglichen und nach allen drei Methoden, in einer grösseren Anzahl von Versuchen, fast absolut genau übereinstimmende Resultate erhalten, und schliesst daraus, dass das Wagner'sche Verfahren den Vorwurf der Unzuverlässigkeit nicht verdient, wenn es nach der Vorschrift ausgeführt wird. Auch die von Mohr gemachte Bemerkung, dass die Nothwendigkeit bestimmte Verhältnisse und Verdünnungsgrade einzuhalten, immer ein Zeichen einer schlechten Methode sei, findet der Verf. im vorliegenden Falle ungerecht. Die vorgeschriebene Jodkaliummenge ist nämlich nur die unterste Grenze, unter die man nicht heruntergehen darf, wenn man alles ausgeschiedene Jod in Lösung erhalten will, was nothwendig erscheint, weil es sich sonst beim Umschwenken zusammenballt und nur langsam von dem unterschwefligsauren Natron angegriffen wird. Eine grössere Jodkaliummenge kann man dagegen ohne Nachtheil anwenden. Als der Verf. auf 10 CC. obiger Chlorkalklösung 2,5, 5, 10 und 20 CC. der Jodkaliumlösung anwandte, verbrauchte er in allen Fällen 8,6 und 8,5 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons und ganz dasselbe Resultat erhielt er, mochte er 10 CC. der Chlorkalklösung nur mit 2,5 CC. der Jodkaliumlösung vermischen oder noch 50, 100 oder 200 CC. Wasser zusetzen, so dass auch der Verdünnungsgrad keinen Einfluss äusserte.

Um den Einfluss der freien Säure kennen zu lernen, wurden 10 CC. einer anderen Chlorkalklösung, welche für diesen Fall filtrirt worden war, mit 2,5 CC. Jodkaliumlösung und bei 4 Versuchen mit 1, mit 5, mit 10 und mit 20 CC. verdünnter Salzsäure (gleiche Theile Säure und Wasser) versetzt, worauf jedesmal 8 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht wurden. Als der Verf. umgekehrt verfuhr und die Chlorkalklösung in das vorbereitete Gemisch von Jodkaliumlösung und wechselnden Mengen (1, 5, 10 und 20 CC.) der verdünnten Salzsäure fliessen liess, waren dreimal 7,9 und einmal 8 CC. des Natronsalzes erforderlich. Es schien, als ob sich hierbei ein schwacher Chlorgeruch bemerkbar mache, doch konnte die Verflüchtigung von Chlor, wenn sie wirklich statt fand, nur eine unwesentliche sein, wie die erhaltenen Zahlen darthaten.

Die Befürchtung von Mohr, dass ein grösserer Säurezusatz hauptsächlich deshalb von Nachtheil sein müsse, weil dadurch etwa im Chlorkalk vorhandene Chlorsäure in Freiheit gesetzt werden und auf die gleichzeitig vorhandene Jodwasserstoffsäure zersetzend einwirken müsse, hält der Verf. nur in einem gewissen Grade für gegründet, weil die Wirkung der Chlorsäure in dieser Weise nur in concentrirten Lösungen oder in der Wärme eine augenfällige und rasche sei. Bei den Verhältnissen, unter welchen die Wagner'sche Probe ausgeführt wird, habe man von einer wesentlichen Beeinflussung des Resultates durch etwa anwesende Chlorsäure wenig oder nichts zu fürchten, gleichviel ob grössere oder geringere Säuremengen vorhanden seien. Der Verf. schliesst das aus Versuchen, bei denen 10 CC. Chlorkalklösung, welche in normaler Weise titrirt 7,9 bis 8 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons erforderten, mit 2,5 CC. Jodkaliumlösung, sodann mit 10 CC. einer Lösung von 1 Th. chlorsaurem Kali in 10 Th. Wasser und mit wechselnden Mengen verdünnter Salzsäure versetzt und titrirt wurden. Die Mengen der Säure betrugen 1, 5, 10 und 20 CC. und die erforderlichen Mengen der Lösung des unterschwefligsauren Natrons ebenfalls wieder 7,9 bis 8 CC. und zwar wurde ganz das gleiche Resultat erhalten, mochte die Ausmessung mit dem Natronsalz sofort nach Herstellung der Mischung oder erst nach halbstündigem Stehen der letzteren geschehen. — Der Verf. macht hierbei noch darauf aufmerksam, dass wenn die Gegenwart der Chlorsäure in der That die Richtigkeit der chlorometrischen Methode Wagner's beeinträchtigen sollte, derselbe Vorwurf auch auf das Bunsen'sche Verfahren auszudehnen sei, von welchem Fresenius*) nachgewiesen habe, dass es ausgezeichnete Resultate liefert, sowie dass eine Einwirkung der Chlorsäure auf das Jodkalium mit Jodausscheidnng verbunden sein und demgemäss den Gehalt des Chlorkalkes zu hoch ergeben müsse, während alle Einwürfe Mohr's gegen die Wagner'sche Methode auf der Beobachtung von Unregelmässigkeiten beruhten, welche durchweg zu niedrige Zahlen zur Folge gehabt hätten.

Uebrigens läugnet der Verf. nicht, dass Chlorsäure bei längerer Berührung mit Jodkalium zersetzend auf dasselbe einwirkt; aber diese Zersetzung geht, wie schon erwähnt, so langsam von statten, dass sie als einflusslos auf die chlorometrische Probe bezeichnet werden kann. Als 10 CC. einer zehnprocentigen Lösung von chlorsaurem Kali mit 2,5 CC.

*) Anleitung zur quantitativen Analyse. 5. Aufl. p. 957.

der Jodkaliumlösung versetzt und angesäuert wurden, färbte sich die Flüssigkeit nicht sichtbar gelb; auf Zusatz von Stärkelösung trat helle Blaufärbung ein, die nach Hinzufügung eines einzigen Tropfens der Lösung des unterschwefligsauren Natrons verschwand. Bei einstündigem Stehen bläute sich die Flüssigkeit intensiv, aber auch zur Hinwegnahme dieser Bläuung genügte 0,1 CC. des Natronsalzes.

Der Verf. wendet sich hiernach zu einigen Versuchen Mohr's, aus welchen letzterer den Schluss zieht, dass Wagner's Methode schon im Princip verfehlt sei, indem die Voraussetzung nicht zutreffe, dass das im Chlorkalk enthaltene wirksame Chlor sich mit dem Jodkalium «Zug um Zug» umsetze, wie schon der Umstand beweise, dass bei Zusatz des Jodkaliums erst eine schwach gelbe, dann aber beim Zusatz der Salzsäure erst die tiefbraune Färbung der Jodlösung sich einstelle. Der Verf. bemerkt hierzu, dass, wenn überhaupt ein Austausch der Bestandtheile von unterchlorigsaurem Kalk und Jodkalium stattfinde, dabei doch keinenfalls Jodausscheidung eintrete; höchstens könne man annehmen, dass sich in der gemischten Flüssigkeit unterchlorigsaures Kali uud Jodcalcium befänden und Jodausscheidung sei nur bei Zusatz von Salzsäure, durch welche unterchlorige Säure und Jodwasserstoff in Freiheit gesetzt würden, möglich. Auffällig könnte es allerdings erscheinen, dass sich beim Mischen einer Chlorkalklösung mit einer solchen von Jodkalium jederzeit eine geringe Menge Jod ausscheidet, welche sich durch schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit kund thut. Es scheine dieselbe dem Geruche des Chlorkalkes zu entsprechen, als dessen Ursache die continuirliche Aushauchung von unterchloriger Säure unter Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf den Chlorkalk angenommen werde. Wenn dem Chlorkalk freie unterchlorige Säure und freies Chlor anhafteten, so wäre auch die partielle Zersetzung des Jodkaliums erklärlich, und so lange wir über die Constitution des Chlorkalkes nicht völlig klar seien, müsse man bei dieser Annahme stehen bleiben. Uebrigens zweifelt der Verf. andererseits doch, ob der charakteristische Chlorkalkgeruch auch wirklich von unterchloriger Säure herrührt, da sich derselbe auch unter Umständen zeigt, unter denen das Auftreten dieser Säure im freien Zustande nicht wohl angenommen werden kann, z. B. wenn man Chlorkalk mit einer grossen Menge von Alkali versetzt.

Der Verf. bespricht auch eine Reihe von Versuchen, welche Mohr in der Weise ausführte, dass er 10 CC. einer Chlorkalklösung mit 2,5 CC. Jodkaliumlösung, dann nach dem Ansäuern mit einer Lösung von unter-

schwefligsaurem Natron bis zu Entfärbung versetzte, nun abermals 10 CC. der Chlorkalklösung hinzufügte, und mit unterschwefligsaurem Natron titrirte, und diess mehreremale wiederholte, wobei er nach jedem neuen Zusatz von Chlorkalk und der damit verbundenen neuen Messung eine niedrigere Zahl als die vorhergehende erhielt. Zur Erklärung dieser abnormen Erscheinung führt der Verf. Folgendes an.

Zunächst wiederholte er die Versuche und erhielt dabei dasselbe Resultat wie Mohr, indem er bei viermal erneuertem Zusatz der Chlorkalklösung Mengen der Lösung von unterschwefligsaurem Natron verbrauchte, welche von den für den ersten Versuch erforderlichen 8 CC. auf 6 CC. herabsanken. Wurde dagegen das ausgeschiedene Jod statt mit unterschwefligsaurem Natron, mit schwefliger Säure, nach Bunsen's Vorschrift gemessen, so traten diese Schwankungen in den Ergebnissen nicht ein, sondern es war für jeden erneuerten Zusatz der Chlorkalklösung ganz dieselbe Menge der schwefligen Säure erforderlich, woraus zu schliessen war, dass die Fehlerquelle nicht in dem Jodkalium, sondern in dem Reductionsmittel, dem unterschwefligsauren Natron, zu suchen sei und dass jedenfalls dessen Oyxdationsproduct, die Tetrathionsäure, eine Rolle dabei spiele.

Wenn der Verf. 10 CC. der Chlorkalklösung mit 2,5 CC. Jodkaliumlösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzte und nun, wie gewöhnlich, mit unterschwefligsaurem Natron ausmass, so erschien die Flüssigkeit am Ende der Operation vollkommen klar, fügte er aber nun auf's Neue 10 CC. Chlorkalklösung hinzu und titrirte bis zur Entfärbung, so zeigte sich ein schwaches Opalisiren, wie von ausgeschiedenem Schwefel und diese Trübung wurde immer stärker, je öfter man den Chlorkalkzusatz und das Titriren mit unterschwefligsaurem Natron wiederholte. Nahm der Verf. jetzt eine frische Chlorkalklösung und verfuhr er wie vorher, so erwies sich die Flüssigkeit nach der ersten Titrirung frei von Schwefelsäure, nach der zweiten aber gab Chlorbaryum eine Trübung, welche mit jedem neuen Versuche auffallender wurde. Jene Schwefelausscheidung sowohl, als die deutlich nachweisbare Bildung von Schwefelsäure bewiesen, dass hier eine Zersetzung der aus der unterschwefligen Säure enstandenen Tetrathionsäure vorliege. Um diess weiter zu prüfen, versetzte der Verf. 10 CC. Chlorkalklösung mit 2,5 CC. Jodkaliumlösung und 1 CC. Salzsäure, fügte sodann 5 CC. Tetrathionsäure von 13⁰ Baumé hinzu und titrirte mit unterschwefligsaurem Natron. Der Verbrauch des letzteren betrug bei drei Versuchen, übereinstimmend mit früheren

Versuchen, 8,0 CC. und es zeigte sich weder eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, noch war Schwefelsäure nachzuweisen. — Hierauf verfuhr der Verf. in der Weise, dass er zuerst eine Mischung von 2,5 CC. Jodkaliumlösung, 1 CC. Salzsäure und 5 CC. Tetrathionsäure herstellte und in diese 10 CC. der Chlorkalklösung einfliessen liess. Bei dem darauf folgenden Zusatz der Lösung des unterschwefligsauren Natrons bis zum Verschwinden der Farbe des Jods wurden nun 6,9 bis 7,0 CC. derselben, anstatt 8,0 CC., verbraucht, die Flüssigkeit erschien in Folge von ausgeschiedenem Schwefel opalisirend und gab mit Chlorbaryum eine starke Trübung.

Im weiteren Verlauf seiner Versuche fand der Verf., dass Tetrathionsäure beim Zusammentreffen mit unterchloriger Säure oder unterchlorigsauren Salzen, unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoff entwickelt

$$2\,S_4O_5 + 2\,ClO + 3\,HO = 5\,SO_3 + 2\,HCl + HS + S_2.$$

Versetzt man eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure mit Tetrathionsäure, so verwandelt sich der Geruch nach Chlor sofort in den nach Schwefelwasserstoff, während die Flüssigkeit sich durch reichliche Schwefelfällung trübt und Schwefelsäurereaction zeigt. Durch dieses Verhalten der Tetrathionsäure erklärt der Verf. die Unregelmäsigkeiten, welche Mohr beobachtete, als er versuchte, eine und dieselbe in einer Flüssigkeit befindliche Jodkaliummenge wiederholt zur Chlorkalkbestimmung zu verwenden. Eine gewisse, bei jedem neuen Zusatz von Chorkalk entstehende Menge Schwefelwasserstoff nimmt eine entsprechende Menge Jod in Anspruch und erniedrigt dadurch das Resultat und zwar in desto höherem Maasse, je mehr der Tetrathionsäuregehalt der Flüssigkeit wächst.

Wagner's Methode liefert hiernach vollkommen richtige Resultate, wenn man für jede einzelne Bestimmung eine besondere Jodkaliumlösung abmisst und von der Verwendung der beim ersten Versuche erhaltenen Flüssigkeit zu weiteren chlorometrischen Operationen absieht.

Letztere Regel braucht man aber nach des Verf. Versuchen auch nicht zu beobachten, wenn man nur mehr Jodkalium, 6 Grm. auf 1 Grm. Chlorkalk, anwendet, wie es Bunsen für seine Methode vorschreibt. Dieser gesteigerte Jodkaliumzusatz verhindert die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf die Tetrathionsäure und man ist dadurch in den Stand gesetzt, die von einer früheren Bestimmung herrührende Flüssigkeit zu einer neuen zu verwenden. Bei einer viermaligen Titrirung von 10 CC. Chlorkalklösung in der angegebenen Weise fand der Verf. unter Anwendung

von 6 CC. Jodkaliumlösung (1 : 10) bei zwei Versuchen den Betrag der erforderlichen Lösung des unterschwefligsauren Natrons übereinstimmend zu 8,0 und 7,9 CC. Die Flüssigkeit war weder von Schwefel getrübt, noch liess sich Schwefelsäure in derselben nachweisen. Immerhin hält es der Verf. für zweckmässig bei genauen Bestimmungen sich für jede Messung einer frischen Jodkaliumlösung zu bedienen, zumal es, falls man auf den Kostenpunct, den der Jodverbrauch bei sehr zahlreichen Proben verursacht, Gewicht legt — leicht ist, das Jod durch zweifach chromsaures Kali und Schwefelsäure oder mit Eisenchlorid oder salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure abzuscheiden und durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff etc. wiederzugewinnen.

Zum Schlusse erwähnt der Verf. noch, dass die Prüfung des Chlorkalkes sich auch auf gasvolumetrischem Wege ausführen lasse, wenn man sich dazu des dem Knop'schen Azotometer ähnlichen Apparates bediene, wie ihn F. Schulze*) beschrieben hat, und etwa 50 CC. der Lösung (= 0,5 Grm. Chlorkalk) mit etwas Kobaltoxydhydrat versetzt, damit zum Sieden erhitzt und das frei werdende Sauerstoffgas misst. Wenn das Sieden einige Minuten gedauert hat, senkt man das die Flüssigkeit enthaltende Kölbchen in kaltes Wasser, um es auf die Temperatur abzukühlen, welche man bei Beginn der Operation beobachtet hatte, und berechnet aus dem erhaltenen Sauerstoffvolum unter Berücksichtigung des Barometerstandes, der Temperatur und der Tension des Wasserdampfes den Gehalt des Chlorkalkes. Die bei mehreren in dieser Weise hintereinander ausgeführten Messungen beobachteten Schwankungen betragen nach dem Verf. selten mehr als 0,1 CC., und die erhaltenen Resultate stimmen genau mit denjenigen überein, welche das Penot'sche oder das Wagner'sche Verfahren liefert. Allein trotz der Vortheile, welche dieses Verfahren seiner Einfachheit wegen bietet, legt ihm der Verf. für die industrielle Praxis doch wenig Werth bei, weil die Correctionen zu viel Zeit und Mühe in Anspruch nehmen.

Analyse der Cemente. C. Bender**) schildert das bei der quantitativen Analyse der Cemente und ähnlicher Substanzen einzuhaltende Verfahren, weniger in der Absicht neue Methoden für die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile mitzutheilen, als um einen Gang der chemischen Untersuchung zu beschreiben, bei dessen Einhaltung auch weniger

*) Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 306.
**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 34, p. 129.

Geübte leicht zu sicheren Resultaten gelangen können. Bezüglich der Ausführung der Methoden im Einzelnen müssen wir auf die Originalabhandlung Bezug nehmen.

Die colorimetrische Methode zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs in Gusseisen und Stahl von Eggertz *) ist in der letzten Zeit wieder mehrfach empfohlen worden, so von Gruner **) und von J. B. Britton. ***) Letzterer beschreibt die Art und Weise, in welcher die Methode dermalen in dem eisenhüttenmännischen Probirlaboratorium des Franklin-Instituts zu Philadelphia ausgeführt wird, folgendermaassen. Man digerirt 1 Grm. des fein vertheilten Materials in einem etwa $1^1/_2$" weiten und 10" langen Probirrohre während 15 bis 20 Minuten mit 10 CC. chlorfreier Salpetersäure, welche etwas stärker ist als solche von 1,2 spec. Gew., bringt die Lösung in ein Becherglas, erwärmt den dann meistens noch zurückgebliebenen geringen Rückstand mässig mit 5 CC. frischer Säure, bis vollständige Lösung erfolgt ist, fügt die Flüssigkeit der zuerst erhaltenen hinzu und filtrirt durch ein doppeltes, vorher nicht angefeuchtetes, höchstens $4^1/_2$" im Durchmesser besitzendes Filter von deutschem Filtrirpapier in ein etwa 5" langes Probirrohr, dessen Durchmesser genau $^5/_8$" beträgt. Zur Vergleichung des Farbentones der so erhaltenenen Lösung dienen 15 Röhren, deren jede $^5/_8$" Durchmesser und $3^1/_2$" Höhe hat, mit einer durch gebrannten Kaffe gefärbten Mischung von Wasser und Alkohol gefüllt und hermetisch verschlossen ist. Der Farbenton der ersten Lösung ist dem einer Lösung von 1 Grm. Eisen mit 0,02 pCt. gebundenem Kohlenstoff in 15 CC. Salpetersäure völlig gleich und die Farbe jeder folgenden Lösung stimmt überein mit einer solchen, bereitet aus derselben Menge einer Eisensorte, welche 0,02 pCt. gebundenen Kohlenstoffs mehr enthält als die der vorhergehenden, und aus derselben Säuremenge, so dass die Flüssigkeit in der letzten Röhre dieselbe Färbung besitzt, wie 1 Grm. Eisen mit 0,3 pCt. Kohlenstoff in 15 CC. Salpetersäure gelöst. Sämmtliche Röhren sind in einem Stativ zwischen zwei Holzleisten befestigt, welche zwischen je zwei Röhren Löcher besitzen, so dass man die Röhre mit der zu prüfenden Flüssigkeit hineinstellen und für dieselbe daher die Stelle aussuchen kann, in welcher sie

*) Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 434; neuerdings wieder beschrieben in Chem. News Bd. 20, p. 65 und Dingler's polyt. Journ. Bd. 194, p. 116.

**) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1869, p. 52.

***) Chem. News Bd. 22, p. 101. Dingler, polyt. Journ. Bd. 197, p. 501.

mit den benachbarten Normallösungen am besten übereinstimmt. Auf diese Weise kann man den Kohlenstoffgehalt des Eisens bis auf 0,01 pCt. abschätzen. Enthält das zu prüfende Eisen mehr als 0,3 pCt. gebundenen Kohlenstoff, so löst man von demselben 0,5 Grm. oder noch weniger auf, oder man verdünnt die Lösung in entsprechender Weise mit Wasser und zieht die Verdünnung in Rechnung. Bei zu geringem Kohlenstoffgehalt verwendet man 2 Grm. zur Auflösung.

W. D. Hermann *) findet dagegen, dass die colorimetrische Methode, namentlich für Stahlsorten mit hohem Kohlenstoffgehalt, keine so exacten Resultate liefert, wie die Verbrennung im Sauerstoff und Aufsammlung der durch Bleisuperoxyd geleiteten Kohlensäure in Kalilauge. Der Verf. führt an beobachtet zu haben, dass dieselbe Stahlsorte in Salpetersäure unter ganz gleichen Umständen gelöst, nach der Verdünnung mit Wasser auf dasselbe Volumen, verschieden gefärbte Flüssigkeiten liefert, bald mit grünlichem, bald mit röthlichem, bald mit gelblichem Farbenton.

Der Nachweis von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase, welches von Schwefelwasserstoff durch einen guten Reinigungsprocess vollkommen befreit worden ist, soll nach Ulex **) schon dadurch gelingen, dass man in einer Platinschale über einem Bunsen'schen Brenner etwa $^1/_2$ Liter Wasser verdampft, wobei sich bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff im Gase aussen an der Schale eine schmierige Flüssigkeit absetzen soll, die sich als concentrirte Schwefelsäure erweist. Lampengläser, welche die Flamme eines solchen Gases umgeben, beschlagen sich inwendig weiss und zeigen stellenweise Inkrustationen von schwefelsaurem Ammon; an Fensterscheiben in Zimmern, in welchen einige Abende hindurch eine oder mehrere Gasflammen gebrannt haben, soll ebenfalls ein Absatz von schwefelsaurem Ammon nachweisbar sein, welcher sich, wenn die Scheiben etwa acht Tage lang nicht gewaschen werden, in solcher Menge ansammelt, dass er im Sonnenschein unzählige kleine glänzende Krystalle bildet.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Neue Blutkrystalle. Versetzt man eine wässerige Blutlösung oder eine durch Fällen mit Silbernitrat entchlorte wässerige Lösung von

*) Journ. of the chem. soc. [II] Bd. 8, p. 375.
**) Deutsche Ind.-Zeitung 1870, p. 379.

reinem Hämoglobin mit dem gleichen Volum Aether und sehr wenig Eisessig, so färbt sich die obere ätherische Schicht schnell tiefbraun, sie wird broncefarbig und zeigt nach den Untersuchungen von W. Preyer*) im Spectrum 4 Absorptionsbänder, eins zwischen C und D (Essigsäureband), dicht bei C, zwei zwischen D und E, und zwar ein äusserst schwaches bei D, ein stärkeres breites bei E, endlich ein starkes zwischen b und F. Dasselbe Spectrum zeigt ein mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bereiteter Blutauszug. Ferner geben viele Säuren mit verdünntem Blute oder Sauerstoffhämoglobin dieselben 4 Streifen.

Es stimmen z. B. überein die Spectra der mit Oxalsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure erhaltenen ätherischen Blutextracte. Auch die in siedender Essigsäure nicht ohne Zersetzung löslichen Häminkrystalle geben an dieselbe einen braunen Farbstoff ab, welcher gleichfalls das angegebene Spectrum zeigt. Endlich gibt s. g. eisenfreies Hämatin dieselbe Spectralerscheinung. — Eine solche spectrale Uebereinstimmung bei den verschiedenen Zersetzungen der Hämoglobine liess auf das Entstehen ein und desselben farbigen Körpers schliessen und es ist P. in der That gelungen, einen krystallisirten Farbstoff zu isoliren, welcher genau das erwähnte Spectrum zeigt. Zur Darstellung hebt man den essigsäurehaltigen Aether von der völlig entfärbten Hämoglobinlösung oder dem entchlorten Blute ab, lässt sehr langsam verdunsten und schliesslich über Kalilauge austrocknen. Es scheiden sich so mikroskopische Pigmentkrystalle aus, die meist nadelförmig und häufig gebogen sind, theils sternförmig gruppirt, theils einzeln vorkommen. Die meisten sind sehr fein zugespitzt, viele dagegen zeigen unregelmässig gezackte Kanten. Die Krystalle sind doppeltbrechend, die Grösse ist beträchtlicher als die aller anderen Blutkrystalle. Sie sind unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser, sehr leicht löslich in Kalilauge und wässeriger Essigsäure. Aus letzterer können sie umkrystallisirt werden.

Die Substanz der neuen Blutkrystalle ist kein Hämin, denn sie werden aus chlorfreiem Hämoglobin erhalten, desgleichen kein Hämatoidin, wie das Spectrum beweist. Auch Lehmann's Hämatinkrystalle entsprechen ihnen nicht, und da sie auch mit keinem der anderen bisher beschriebenen amorphen Hämatine vollkommen übereinstimmen, die Vieldeutigkeit des Namens «Hämatin» insbesondere zu Verwechselungen Anlass gegeben hat, so bezeichnet P. diese neuen Blutkrystalle mit dem Namen «Hämatoin.»

---

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1871, p. 51.

Oxydation der Albuminate zu Harnstoff. O. Löw *) hat sich, auf die wiederholte Angabe Béchamp's **) «über die directe Oxydation der Albuminate zu Harnstoff» hin, noch einmal der Mühe unterzogen, wie früher schon Städeler und ich, diese Angaben genau nach Béchamp's Methode einer Prüfung zu unterziehen. Wie zu erwarten, war das Resultat ein vollkommen negatives, Béchamp hat einmal wieder salpetersauren Baryt für salpetersauren Harnstoff gehalten.

Ein neuer Gallenfarbstoff. E. Ritter ***) fand einen neuen Gallenfarbstoff, der sich wesentlich von dem von Städeler und Jaffé durch Behandlung der Gallenfarbstoffe mit Salpetersäure erhaltenen blauen Pigmente unterscheidet. Der neue Farbstoff ist unlöslich in Chloroform und Säuren, seine alkalische Lösung ist farblos oder gelblich. Dem Indigo gleicht das Pigment ausserordentlich und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass seine Lösung in alkalischem Zuckerwasser nach Zusatz einer Säure an der Luft langsam eine braune Verbindung abscheidet, die erst nach mehreren Tagen, zuweilen erst nach einem Monat, wieder tief blau wird. Ritter erhielt das Pigment in folgender Weise: Filtrirte Galle wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die mehr oder weniger tief gefärbte Chloroformlösung abgegossen und bis zur vollständigen Entfärbung mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt. Darauf wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch die Chloroformlösung ihre vorige Farbe wieder annahm, während die saure wässerige Flüssigkeit den blauen Stoff suspendirt enthielt. Erhalten wurde das Pigment aus der Galle des Menschen, des Ochsen, des Schafes, des Schweines, des Hundes und der Katze, jedoch nicht immer.

Beiträge zur Harnanalyse. 1. Harnstoffbestimmung. Bei der Harnstoffbestimmung nach Liebig's Methode weicht Salkowsky †) insofern vom gebräuchlichen Verfahren ab, als er das Filtrat der Harnbarytmischung mit einigen Tropfen Salpetersäure eben schwach ansäuert, und beim Titriren die Quecksilberlösung erst von da an als verbraucht rechnet, wo sie eine bleibende Trübung bewirkt. Salkowsky umgeht so die Correctur für Kochsalz, indem er die CC. der Quecksilberlösung, welche dieses verlangt, direct bestimmt und in Rechnung

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1871, p. 85.

**) Diese Zeitschrift. Bd. 9, p. 536.

***) Zeitschr. f. Chemie. Bd. 13, p. 413.

†) Archiv f. pathol. Anatom. etc. Bd. 52, p. 58.

zieht. Dasselbe Verfahren hat früher schon Rautenberg *) empfohlen, derselbe benutzt jedoch dazu zwei Harnportionen, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil er bei der eigentlichen Harnstoffbestimmung die Anwesenheit der freien Salpetersäure fürchtet.

Salkowsky bemerkt ferner, dass er bei der Harnstoffbestimmung die Harnquecksilbermischung nicht, wie vorgeschrieben, von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron absättige, da dieses überflüssig sei. Ich muss hierzu bemerken, dass, wie auch der Verf. zugibt, Liebig in seiner Originalarbeit hiervon nichts erwähnt und dass auch in sämmtlichen Auflagen meiner Harnanalyse von einem zeitweisen Absättigen bei der Harnstoffbestimmung keine Rede ist.

2. Harnsäure. Salkowsky will gefunden haben, dass durch Salzsäure die Harnsäure aus dem Urin nicht vollständig zur Ausscheidung gelange, mithin alle nach diesem Verfahren ausgeführten Bestimmungen falsch seien. Verf. verfährt daher in folgender Weise: Nachdem die Harnsäure in bekannter Weise aus dem Urin durch Salzsäure abgeschieden, gesammelt und ausgewaschen ist, übersättigt derselbe das gesammte Filtrat mit Ammon, filtrirt nach 12—24stündigem Stehen und versetzt mit Silberlösung. Der entstandene Niederschlag wird ausgewaschen, durch Schütteln mit Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit gekocht, heiss filtrirt, das Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft, mit Salzsäure stark angesäuert und die nach 24 Stunden abgeschiedene Harnsäure gesammelt und gewogen. Verf. führt einige mit normalem Urin ausgeführte Bestimmungen an:

durch ClH gefällt	durch Silber gefällt	Summa.
0,031 Proc.,	0,035! Proc.,	0,066 Proc.
0,036 «	0,025 «	0,061 «
0,029 «	0,027 «	0,056 «

Hiernach scheint in der That durch Salzsäure nur etwa die Hälfte der vorhandenen Harnsäure gefällt zu werden, ein Resultat welches jedenfalls noch durch häufiger wiederholte Versuche bestätigt werden muss. Sowohl die durch Salzsäure wie durch Silber ausgeschiedene Harnsäure wurde durch Verbrennen auf ihre Reinheit geprüft.

Bei alledem findet man nach dem Verf. auch auf diesem Wege nicht alle Harnsäure, denn 1) geht beim Auswaschen des Silberniederschlages fortwährend etwas Harnsäure fort, (warum?) 2) ist eine geringe

*) S. meine Harnanalyse. 5. Aufl. p. 150.

Reduction von Silberoxyd auf Kosten der Harnsäure nicht zu vermeiden, 3) ist eine ganz vollständige Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff schwer zu erreichen und 4) endlich ist die Harnsäure in verdünnter Salzsäure so wenig wie im Waschwasser ganz unlöslich.

Die Frage nach einer einigermaassen zufriedenstellenden Methode der Harnsäurebestimmung ist nach dem Verf. eine drängende. Salkowsky hält folgenden Weg für möglich: Man mischt gleiche bekannte Volumina des ammoniakalischen Harns (der auf ungemischten zu reduciren) und eine Silberlösung von bekanntem Gehalt, misst ein bestimmtes Volum des Filtrats ab, fällt durch Ansäuern mit Salpetersäure das Silber als Chlorsilber und wägt dieses. Man erfährt dann, um wie viel das Filtrat, mit Berücksichtigung der Verdünnung, ärmer ist an Silber als die ursprünglich angewandte Lösung, wieviel somit gebunden ist und kann hieraus, unter der Voraussetzung dass der Silberniederschlag reines harnsaures Silber von constanter Zusammensetzung ist, die Harnsäure berechnen. Da der aus ammoniakalischem Harn erhaltene Silberniederschlag jedoch auch Xanthinsilberoxyd und ausserdem, wie ich *) schon im Jahre 1868 nachgewiesen habe, erhebliche Mengen noch unbekannter Silberverbindungen enthält, so kann man mit Sicherheit voraussetzen, dass der von Salkowsky vorgeschlagene Weg nicht zum Ziele führen wird. Ob die Fällung der Harnsäure durch Quecksilberchlorid nach Naunyn und Riess ein besseres Resultat liefern wird, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Ueber den Nachweis des Traubenzuckers im normalen Harn. Die Fähigkeit des Traubenzuckers die Wolfram- und Molybdänsäure zu blauem wolframsaurem Wolframoxyd, resp. molybdänsaurem Molybdänoxyd zu reduciren, benutzt Huizinga **) zur Auffindung des Zuckers überhaupt sowie besonders zur Entdeckung desselben im normalen Harn. Die Wolframsäure wird nur in alkalischer Lösung reducirt, die Molybdänsäure sowohl in alkalischer wie in saurer. Zu der zuckerhaltigen Flüssigkeit setzt man einige Tropfen einer Lösung von wolframsaurem Natron und etwas Kalilauge, kocht und fügt dann tropfenweise Salzsäure zu. Beim Einfallen der ersten Tropfen wird die Flüssigkeit schön blau; überschüssige Säure macht die Farbe verschwinden. Ebenso ist die Reaction bei molybdänsaurem Ammon, nur wird in diesem Falle die

*) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 234.
**) Arch. d. Physiologie. Bd. 3, p. 496.

Flüssigkeit durch überschüssige Säure nicht so leicht entfärbt. — Säuert man die zuckerhaltige Flüssigkeit mit Salzsäure an, setzt molybdänsaures Ammon zu und kocht, so entsteht dieselbe blaue Farbe, ist aber Phosphorsäure zugegen, so erhält man, durch die gleichzeitige Bildung von gelbem phosphormolybdänsaurem Ammon, eine grünliche Nuance. — Die Probe steht an Schärfe der Trommer'schen nach, erlaubt jedoch noch $^1/_{100}$ Proc. Zucker nachzuweisen, wenn man wenigstens 50 CC. der Flüssigkeit zur Reaction verwendet. Von den bekannten Harnbestandtheilen reduciren der Farbstoff, die Harnsäure und das Indican ebenfalls die genannten Säuren, müssen also vor der Probe entfernt werden, wozu Verf. die zuerst von Kerner vorgeschlagene Fällung des Urins mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zweckmässig befunden hat. Setzt man dem Harn so lange eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu, bis eine filtrirte Probe auf weiteren Zusatz klar bleibt, so ist das Filtrat frei von Harnsäure und Indican, auch vollkommen farblos oder höchstens schwach gelblich tingirt. Das überschüssige Quecksilber wird durch Kochsalzlösung entfernt und die vom Calomel abfiltrirte Flüssigkeit kann sogleich, oder nach vollständiger Entfärbung mit gereinigter Thierkohle, zur Probe verwendet werden.

Dieselbe gab bei Menschen-, Hunde- und Kaninchenharn immer ein sehr deutliches positives Resultat. Man bekommt aber oft statt der blauen eine grüne Farbe, da das phosphorsaure Quecksilberoxydul im Ueberschuss des salpetersauren Salzes nicht unlöslich ist. Wenn aber das phosphormolybdänsaure Ammon sich allmählich absetzt, so wird die Flüssigkeit beim Stehen mehr bläulich.

Befreit man einen Urin durch Fällen mit ammoniakalischem Bleiessig von seinem Gehalt an Zucker, Indican, Harnsäure und Farbstoff, so reducirt das mit Schwefelsäure entbleite Filtrat, sowohl Kupferlösung wie Pikrinsäure und ebenso Wolfram- und Molybdänsäure in alkalischer Lösung, die Molybdänsäure in saurer Lösung dagegen nicht. Huizinga folgert hieraus: der Harn enthält neben Indican, Harnsäure, Farbstoff und Zucker noch andere (ganz unbekannte) reducirende Stoffe. Von keinem dieser Stoffe lässt sich aber nachweisen, dass er die saure Molybdänsäure reducirt, wie der Zucker es thut. Wenn also Indican, Harnsäure und Farbstoff entfernt sind, ist der Traubenzucker der einzige bekannte Harnbestandtheil, der saure Molybdänsäure reducirt. Die saure Molybdänsäure (d. i. molybdänsaures Ammon mit Salzsäure) hat also als Reagens auf Zucker und Harn folgende Vortheile:

1) Die Reactionserscheinung wird von keinem Harnbestandtheile gestört. Bei der Trommer'schen Probe ist diess wohl der Fall.

2) Die Harnbestandtheile, welche neben dem Zucker die Reaction geben, können leicht entfernt werden. Bei der Trommer'schen Probe nicht.

3) Die Vorbereitungen sind schnell und einfach.

Auch durch Gährung und Nachweisung des gebildeten Alkohols durch die Lieben'sche*) Jodoformreaction gelingt es in normalem Harn einen Zuckergehalt zu constatiren. Man entfernt zu diesem Zwecke das Indican auf die früher angegebene Weise mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Nachdem das Filtrat mit Chlornatrium quecksilberfrei gemacht ist, wird es auf dem Wasserbade bis auf $^3/_4$ eingedampft, wodurch die flüchtige Jodoform liefernde Substanz entfernt wird, welche Lieben in jedem normalen Harn nachweisen konnte. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet und nöthigenfalls die saure Reaction abgestumpft ist, wird etwas Hefe zugesetzt und zwei Tage der Ruhe überlassen. Die gegohrene Flüssigkeit (3—500 CC., zuweilen mehr) wird dann destillirt, aber nur so lange, bis 5—10 CC., übergegangen sind. Mit diesem Destillat wurde die Jodoformreaction angestellt, die beim Urin verschiedener Personen jedesmal positiv ausfiel.

Schliesslich bemerkt der Verf., dass auch der normale Urin Substanzen enthält, welche an sich die Molybdänsäurereaction nicht geben, aber beim Stehen sowohl für sich als mit Hefe, reducirende Stoffe zu bilden vermögen. Folgender Versuch beweist diess: der Harn wird mit Bleizucker, dann mit Bleiessig und Ammon gefällt, das entbleiete zuckerfreie Filtrat reducirt die saure Molybdänsäure nicht mehr. Nach 24-stündigem Stehen aber, allein oder mit Hefe, reducirt die Flüssigkeit die Säure deutlich; es sind also neue reducirende Substanzen gebildet worden.

Ich muss hierzu bemerken, dass ich bei wiederholter Prüfung der beschriebenen Methode nicht zu Resultaten gelangt bin, die mir die Anwesenheit des Zuckers in normalem Harn mit absoluter Sicherheit dargethan haben, denn ganz abgesehen davon, dass die Reaction mit Molybdänsäure in alkalischer Lösung ungleich empfindlicher als in saurer ist, letztere in der That allen anderen Zuckerreactionen an Schärfe weit nachsteht, so erhielt ich doch, in dem genau nach des Verf's. Verfahren vorbereiteten Harn, mit Molybdänsäure eine ungleich stärkere Reaction, als ich sie mit einer viel concentrirteren reinen Zuckerlösung zu erzielen

*) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 424.

im Stande war. Da nun zum völligen Ausfällen selbst geringer Mengen eines mässig concentrirten Urins ganz erhebliche Quantitäten einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erforderlich sind, die Harnflüssigkeit mithin in einem sehr verdünnten Zustande sich befindet, so scheint es mir mehr wie zweifelhaft, ob die in dieser Flüssigkeit mit Molybdänsäure ziemlich stark auftretende Reaction in der That allein von dem normal vorhandenen Zucker herrührt, oder ob nicht auch andere unbekannte, durch salpetersaures Quecksilberoxydul nicht fällbare Harnbestandtheile sich an der Reduction betheiligen. Ich halte das für um so wahrscheinlicher, da, wie bemerkt, in einer Lösung, die ungleich grössere Zuckermengen enthielt, als in der nach Vorschrift bereiteten Harnlösung enthalten sein konnten, die Reaction bei weitem nicht so intensiv als in der stark verdünnten Harnflüssigkeit eintrat. (N.)

Prüfung des Urins auf Albumin. Almén*) hat die verschiedenen, zur Prüfung des Urins auf Albumin in Vorschlag gebrachten Methoden einer vergleichenden Prüfung auf ihre Empfindlichkeit unterworfen und ist zu folgenden Hauptresultaten gelangt:

1. Will man Urin auf Eiweiss vermittelst Kochens und Zusatzes von Essigsäure prüfen, so darf man nicht mehr als 2 Tropfen auf etwa 15 CC. Urin anwenden. Soll Salpetersäure statt der Essigsäure gebraucht werden, so muss man 0,5 CC. auf 15 CC. Urin nehmen.

2. Diese Prüfungsmethoden weisen 0,2 auf 1000 Th. Urin sicher und ohne Schwierigkeit nach. Anwendung von Salpetersäure hat gewisse Vorzüge.

3. Noch empfindlicher ist Heller's Probe, Ueberschichten der Salpetersäure mit dem zu prüfenden Urin, welche noch 0,05 Albumin auf 1000 Urin, oder ein Gran in der normalen Tagesquantität von 1500 CC. darthut. Am empfindlichsten ist die Tanninprobe, welche in der letztgenannten Urinmenge noch $^1/_2$ Gran nachweist. — Als Reagens verwendet Almén eine Lösung von ungefähr 2 Proc. Tannin in schwachem Spiritus, wovon zu dem fraglichen Urin ungefähr $^1/_6$ seines Volums gesetzt wird. Normaler albuminfreier Urin wird in der Regel nicht von Tanninlösung verändert, aus sehr concentrirtem und an harnsauren Salzen reichem Urin werden letztere zuweilen gefällt, lösen sich aber wieder beim Erwärmen, was das Albumin nicht thut.

*) Neues Jahrbuch f. Pharm. Bd. 34, p. 215.

Nachweis von Santonin im Urin. G. Smith*) machte die Beobachtung, dass der nach Santoningebrauch ausgeschiedene Urin nicht nur dem Ansehen nach Aehnlichkeit mit einem Gallenfarbstoff enthaltenden Harn hat, sondern auch in Bezug auf seine Reaction auf Zusatz von Zucker mit Salpetersäure. Eine ganz charakteristische Reaction tritt in solchem Urin auf Zusatz von Alkali auf, da alsbald die gelbe oder grünliche Farbe in ein Kirschroth oder Purporroth, je nach der Menge des Santonins, übergeht.**) Diese rothe Färbung, welche beim Stehen nicht zerstört wird, verschwindet auf Säurezusatz, wird aber durch Alkali wieder hergestellt. — Mit dem Spectroskop geprüft zeigt der durch Alkali geröthete Harn nur den rothen, orangen und gelben Theil des Spectrums durchsichtig. In sehr verdünnter Lösung dagegen ist das Centrum dunkel und der rothe und blaue Theil erhellt.

Zur Abscheidung des Farbstoffs fällte Verf. den Harn mit Bleizuckerlösung, filtrirte, neutralisirte das Filtrat und fällte darauf mit Bleiessig so lange ein Niederschlag entstand. Der gelbe Niederschlag wurde nach dem Auswaschen durch Behandeln mit Schwefelsäure und Alkohol zersetzt, und aus dem Filtrat die überschüssige Schwefelsäure durch Barytwasser entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit zeigte dann auf Kalizusatz die rothe Färbung. Mialhe hält den Farbstoff für eine schwache Säure, die durch Oxydation des Santonins im Körper entsteht. Kocht man nämlich gepulvertes Santonin mit Salpetersäure, so zeigt die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser eine grünliche Färbung, die auf Zusatz von Kali in eine orange-rothe übergeht.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Beiträge zum Nachweis des Phosphors. Zur Ausführung des Mitscherlich'schen Versuchs benutzt Hager***) ein gewöhnliches Kochkölbchen mit Dampfleitungsrohr, welches zweimal rechtwinklig gebogen ist, und in der Länge seines äusseren, in die leere Vorlage mündenden Schenkels mehrere (3—4) kugelförmige Erweiterungen hat, von welchen die unteren um ein weniges grösser als die oberen sind. Der Durchmesser des Dampf-

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften. 1870, p. 894.

**) Wurde früher schon von Natta beobachtet. D. Zeitschr. Bd. 4, p. 494.

***) Pharmceut. Centralhalle 1870, p. 465.

rohrs im Lichten beträgt fast 4 Mm., derjenige der ersten Erweiterung 2 Cm., der zweiten 2,5, der dritten 3 Cm. Eine Abkühlung der Vorlage kann unterbleiben, denn es soll kein Destillat gesammelt, sondern nur die photophorische Reaction erzeugt werden. Die ganze Einrichtung zeigt Fig. 8.

Fig. 8.

Gibt man in das ca. 60 CC. fassende Kölbchen das Köpfchen ein. Reibhölzchens nebst etwas (20 CC.) Wasser, wenig verdünnte Schwefelsäure und etwas Eisenchlorür oder Eisenoxydulsulfat, setzt das Dampf-Rohr auf, legt eine Vorlage an, stellt zwischen Kochkölbchen und dem Rohrschenkel mit den Erweiterungen ein passendes Stück Pappe, so sieht man beim Kochen leuchtende Punkte in dem Dampfrohr aufsteigen, sich darin zitternd fortschieben und besonders in den Kugeln sich ausdehnen, diese mit weniger leuchtendem Dampf anfüllend, während ein feuriger Strom in der Richtung des Rohres die Mitte der Erweiterungen zuckend durcheilt. In der Rückenlinie (?) des leuchtenden Dampfstroms verschwindet der leuchtende Dampf und wenn dieser in die Vorlage eingetreten ist, sind die Erweiterungen nicht mehr erhellt. Man entfernt nun die Lampe, damit wieder Luft in Dampfrohr und Kölbchen zurückströmt, um nach 1—2 Minuten dasselbe Experiment durch Untersetzen der Lampe zu wiederholen. Da die Phosphorhölzchen stets neben Phosphor oxydirende Substanzen enthalten, und diese unschädlich gemacht werden müssen, so ist ausser dem Zusatz von Schwefelsäure ein Zusatz von etwas Eisenoxydulsalz erforderlich. Der freie Schwefel hindert die photophorische Reaction nicht, wäre aber eine alkalische Schwefelverbindung, wenn auch nur in Spuren gegenwärtig, so müsste diese vor dem Zusatz von Schwefelsäure

durch einige Tropfen einer Eisenvitriol- oder Eisenchloridlösung beseitigt werden.

Der Weingeist löst nach Hagers Versuchen, obgleich er kein Lösungsmittel des Phosphors ist, Phosphordampf in weit grösserer Menge als das Wasser, hält den aufgenommenen Phosphor auch nach der Destillation in Lösung und schützt ihn zugleich vor Oxydation. Der Phosphordampf büsst zwar durch die Gegenwart von Weingeistdampf die Eigenschaft zu leuchten ein, das über Phosphor gewonnene weingeistige Destillat aber hat die gute Eigenschaft, in wenigen Tropfen dem Wasser zugemischt, dieses im Finstern beim Schütteln mit Luft leuchtend zu machen. Man übergiesst die Phosphor enthaltende Substanz statt des Wassers mit Weingeist, setzt je nach Bedürfniss etwas Eisenoxydulsalz und verdünnte Schwefelsäure hinzu und destillirt wenn nöthig aus dem Wasserbade. Wenn die Phosphormenge nicht zu gross ist, so kann man durch wiederholtes Aufgiessen von Weingeist und Destillation allen Phosphor in dem Destillat ansammeln. In gut verstopften Gläsern hält sich an einem kühlen Orte das Destillat monatelang. Füllt man ein fingerdickes Reagirglas zu einem Drittel mit Wasser und giesst darauf 10 Tropfen des phosphorhaltigen Weingeistes, so erscheint beim Durchschütteln mit Luft das ganze Rohr an einem total dunklen Orte mit Phosphorlicht erfüllt. In der starken Verdünnung vermag also der Weingeist nicht das Leuchten des Phosphordampfes zu verhindern.

Das phosphorhaltige weingeistige Destillat, besonders das zuerst Uebergehende, bewirkt mit Silbernitratlösung, selbst bei Anwesenheit minutiöser Phosphormengen, sofort Reduction des Silbers. Die Mischung bräunt sich oder wird schwarz, Silber scheidet sich als schwarzes Metallpulver ab und die Flüssigkeit enthält Phosphorsäure. Eine ähnliche Reaction entsteht mit Kupfervitriol, welcher unter Abscheidung braun-schwarzen Kupfers und Phosphorkupfers und Bildung von Kupferoxydul, phosphoriger Säure und Phosphorsäure zersetzt wird. Um sich zu vergewissern, dass nicht Schwefelwasserstoff Ursache der Reaction ist, hat man zuvor das Filtrat mit einem Streifen Bleipapier in bekannter Weise zu prüfen. Um bei Anwendung von Kupfersulfat die Flüssigkeit auf Phosphorsäure zu prüfen, filtrirt man dieselbe, verdampft den Weingeist, kocht den Rückstand mit Salpetersäure, fällt das Kupferoxyd mit Kalilauge und bestimmt in dem Filtrat die Phosphorsäure in bekannter Weise mit Magnesiamixtur.

Aus Quecksilberoxydulnitratlösung scheidet das weingeistige Destillat metallisches Quecksilber ab.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Casselmann.

Atomgewicht des Indiums, des Rutheniums und des Calciums. R. Bunsen *) hat nach einem neuen calorimetrischen Verfahren die specifische Wärme des Indiums zu 0,0574 und 0,0565 gefunden. 1,0592 Grm. Indium in Salpetersäure gelöst gaben nach dem Abdampfen und Glühen 1,2825 Grm. Indiumoxyd. Betrachtet man dieses letztere nach der bisherigen Ansicht als aus gleichen Atomen Metall und Sauerstoff bestehend, so ergibt sich aus dieser Bestimmung für das Indium das Atomgewicht zu 37,92. — F. Reich und Th. Richter hatten dasselbe = 37,072, Cl. Winkler = 35,918 gefunden. **) — 37,92 mit der specifischen Wärme multiplicirt gibt das Product 2,13, was mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz nicht übereinstimmt, weshalb die Hypothese, dass das Indiumoxyd die Formel In O habe, nicht mehr haltbar erscheint. Nimmt man das Atomgewicht anderthalb mal so gross = 56,7, so wird die Atomwärme des Indiums = 3,23, also nahezu gleich mit derjenigen der übrigen Elemente. Das Atomgewicht 56,7 beseitigt auch die Anomalie, dass sich das bisher als einsäurig betrachtete Indiumoxyd seinem ganzen Verhalten nach den dreisäurigen, keine Alaune bildenden Oxyden anreiht. Den bisher angenommenen in Col. I. der folgenden Tabelle aufgeführten Formeln sind daher die in Col. II. zu substituiren:

	I.	II.
Schwarzes Indiumoxydul	In_2O?	InO?
Gelbes Indiumoxyd	InO	In_2O_3
Grünes Indiumoxydoxydul	$5\,InO, In_2O$	$2\,InO, In_2O_3$
Graues Indiumoxydoxydul	$4\,InO, In_2O$	$3\,InO, 2\,In_2O_3$
Indiumoxydhydrat	In, HO	$In_2O_3, 3\,HO$
Schwefels. Indiumoxyd	$InO, SO_3, 3\,HO$	$In_2O_3, 3\,SO_3, 9\,HO$
Indiumchlorid	$InCl$	In_2Cl_3
Chlorindiumammonium	$2\,H_4NCl, 3\,InCl, 2\,HO$	$2\,H_4NCl, In_2Cl_3, 2\,HO$.

Das zuletzt erwähnte von R. G. Meyer dargestellte Salz besitzt nach der neuen Formel eine mit dem ebenfalls 2 At. Wasser enthaltenden Chlorrhodiumammonium analoge Zusammensetzung. Ob das veränderte Atomgewicht durch eine Isomorphie dieser Salze eine Bestätigung findet, hat der Verf. noch nicht untersucht, er wird aber in einer Arbeit über das Rhodium darauf zurückkommen.

Verf. hat ausser den specifischen Wärmen mehrerer anderer Elemente auch die bisher direct noch nicht ausgemittelten von Ruthenium und Calcium bestimmt, und für ersteres 0,0611, für letzteres 0,1722 und 0,1686 gefunden, welche Zahlen die bisher angenommenen Atomgewichte, 52 für Ruthenium und 20 für Calcium, bestätigen.

*) Poggendorff, Ann. Bd. 141, p. 1.
**) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 529.

Anzeigen.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Beitrag zur Kenntniss der Chemie der atmosphärischen Niederschläge mit besonderer Berücksichtigung deren Gehaltes an Salpetersäure.

Von

Prof. Dr. **Friedrich Goppelsroeder.**

In dieser Zeitschrift IX. Jahrgang Seite 1 bis und mit Seite 15 habe ich über eine Methode der Bestimmung der Salpetersäure, sowie über deren Menge in den Trinkwassern Basel's berichtet und versprochen, in nächster Zeit über Bestimmungen der Menge der Salpetersäure in den atmosphärischen Niederschlägen, sowie über periodische Untersuchungen der verschiedenen Wasserquellen Basel's zu berichten. Ich komme heute diesem Versprechen nach. Zugleich berühre ich an passender Stelle das von Herrn Dr. Hugo Trommsdorff in der »Nachschrift zu seinen Nachträgen zu den Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers« VIII. Jahrgang dieser Zeitschrift Seite 173 Gesagte, indem ich hier bloss vorausschicke, dass ich meine Arbeit schon am 13. November 1869 dem Herausgeber dieser Zeitschrift eingesendet hatte, während dasjenige Heft, in welchem Herr Dr. Hugo Trommsdorff seine Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers veröffentlichte, erst später erschien. Auf Seite 364 bis 369 bespricht dort Herr Dr. Hugo Trommsdorff die Bestimmung der Salpetersäure. Die Abänderung, welche ich für die Hauptversuche nach Marx's Methode gegeben habe, finde ich aber in der Abhandlung des Herrn Dr. Hugo Trommsdorff nicht angedeutet. Abgesehen davon, dass wir uns gleichzeitig ohne gegenseitige Kenntniss davon mit dem Studium der Marx'schen Methode befasst haben, arbeiten wir zum Theile auf verschiedene Weise.

Bei seinem Kreislaufe, nicht nur durch die porösen Erdschichten, wo es mit flüssigen und festen Stoffen und auch mit der an Fäulniss-

und Verwesungsgasen oft so reichen unterirdischen Luft zusammenkommt, sondern auch bei seiner Wanderung durch die atmosphärische Luft, ja schon während des Verdampfungsprocesses an der Erdoberfläche und während seiner Erzeugung beim Verbrennungs- und Verwesungsprocesse, also schon in jenem Zeitpunkte seines Kreislaufes, wo es die feste Erde verlässt, um seine Wanderung durch das Luftmeer anzutreten, nimmt das Wasser gewisse andere Stoffe, wenn auch nur in geringer Menge in sich auf und wird zum Träger einiger chemischen Verbindungen, welche zum Theile zu wichtigen directen Nährstoffen der Pflanzen-, indirect der Thierwelt gehören. Und ist dann das Wasser in Dampf- oder Dunstbläschenform, so nimmt es weiter noch eine Reihe von in die Luft gelangten Producten der Fäulniss und Verwesung auf, auch die beim Durchschlagen des mächtigen electrischen Funkens, des Blitzes, durch die Luft gebildete Stickstoffsauerstoffverbindung, um schliesslich auf seinem Falle als Regen, Schnee u. s. w. noch mehr die Luft von ihren Verunreinigungen zu befreien.

Die atmosphärischen Niederschläge bieten desshalb auch dem Chemiker Interesse und das Studium ihrer Chemie führt uns nicht nur zur mechanischen Aufzählung einer Reihe im atmosphärischen Wasser gelöst oder suspendirt enthaltener gasförmiger oder fester Stoffe, sondern dient uns als unentbehrliches Medium, um jene wichtigen Stoffe nachweisen zu können, jene Stoffe, deren Entstehung nicht etwa bloss als unwesentlich, den Kreislauf des Wassers zufällig begleitend aufzufassen ist. Mit dem Kreislauf des Wassers, mit dem Verdampfungsprocesse des Wassers, mit den meteorologischen Vorgängen in der Luft, sind eben auch chemische Vorgänge verknüpft, welche für den Haushalt der Natur auch ihre besondere Wichtigkeit haben.

Für die näher eingehende Analyse der Luft hat die Analyse der atmosphärischen Niederschläge hohe Bedeutung. Bedenken wir z. B., welche grossen Mengen von sogenannter normaler Luft wir in Arbeit nehmen müssten, um darin Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak, sowie organische Stoffe nachweisen zu können, während es uns möglich wird mit kleinen Mengen Regenwassers oder Schnees, im Nothfalle mit 100 Cubikcentimetern derselben, alle diese Stoffe nachzuweisen, ja sogar die Salpetersäure quantitativ zu bestimmen.

Betrachten wir in Kürze die hauptsächlichsten Mittel hiezu.

Die hauptsächlichsten im Regenwasser oder Schnee bis dahin aufgefundenen normalen Bestandtheile sind, abgesehen von höchst geringen Mengen oder

Spuren noch nicht näher definirter organischer oder sogar organisirter Stoffe: 1) Wasserstoffsuperoxyd, 2) salpetrige Säure, 3) Salpetersäure und 4) Ammoniak. Dann aber wäre noch zu reden von einer Masse von in Auflösung darin befindlichen oder bloss suspendirten Körpern, deren Anwesenheit entweder schon nachgewiesen wurde oder wenigstens geahnt werden kann, deren Art und Menge abhängig ist von vielerlei Umständen und Verhältnissen, welche auf die Verunreinigung der Atmosphäre einen Einfluss haben können. Ich rede aber hier nicht von solchem Regenwasser, welches dem directen Einflusse von Vulkanen, Sümpfen, von hunderten Kaminen einer Fabrikstadt, von Leichenfeldern oder von anderen Quellen der Fäulniss, Verwesung etc. ausgesetzt war; ich rede nur von der Chemie derjenigen atmosphärischen Niederschläge, welche aus einer Luft fallen, die nicht als eine von localer Beschaffenheit, sondern als entstanden durch Durcheinandermischung eines Theiles des Luftmeeres aufzufassen ist.

Der erste Bestandtheil, welcher uns interessirt, ist das Wasserstoffsuperoxyd, jener Körper, dessen Nachweis im Wasser uns an eine der interessantesten von Schönbein aufgefundenen Thatsachen erinnert, an die Thatsache nämlich, dass bei jedem Oxydationsprocesse Minus und Plus Ozon auftreten. Bei dem an der Oberfläche der Erde in colossalem Maassstabe auftretenden Oxydationsprocesse, dem Verwesungsprocesse, wird der gewöhnliche Sauerstoff theils ozonisirt, theils antozonisirt. Das Minusozon wirft sich auf den sauerstoffbegierigen Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Stoffe, verwandelt dieselben in Kohlensäure und Wasser, das Plus- oder Antozon tritt aber mit Wasser zusammen und bildet Wasserstoffsuperoxyd, das wegen seiner Verdampfbarkeit zum Theile, jedenfalls zum geringsten Theile in die Atmosphäre gelangt. Bei allen andern Oxydationsprocessen, auch mineralischer Substanzen, findet dasselbe statt. Und auch im Luftmeere noch wird Wasserstoffsuperoxyd neben dem Ozone, namentlich, aber nicht ausschliesslich, bei den electrischen Entladungen gebildet. Die Reste des gebildeten Ozons weisen wir in der Luft selbst, die Reste des Wasserstoffsuperoxydes aber im atmosphärischen Wasser nach. Dass trotz der fortwährenden Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nur Spuren desselben in der Luft, respective im Regenwasser oder Schnee angetroffen werden, hat seinen doppelten Grund. Erstens werden sich fortwährend das freie Ozon und das im Wasserstoffsuperoxyde enthaltene Antozon ausgleichen zu gewöhnlichem Sauerstoffe unter Auftreten von Wasser, und zweitens wird sich das

Wasserstoffsuperoxyd durch bestimmte Einflüsse, durch die Gegenwart gewisser uns noch nicht genau bekannter, auch oxydirbarer oder sogenannter katalytisch wirkender Bestandtheile der Luft, zerlegen in Wasser und in auf oxydirbare Stoffe sich werfenden, also als minus Ozon dann wirkenden Sauerstoff.

Schon 1863 fand G. Meissner das Wasserstoffsuperoxyd im frisch gefallenen Regen bei Gewittern auf. Nur allein wegen Mangel an einem empfindlichen Reagens hatte es Schönbein so lange nicht im Regenwasser aufzufinden vermocht, obgleich er es schon seit Jahren aus theoretischen Gründen als Luftbestandtheil geahnt hatte. Erst in seinem letzten Lebensjahre ist ihm der Nachweis gelungen und seither hat sich das Wasserstoffsuperoxyd als constanter Bestandtheil der normalen atmosphärischen Luft, überall wo nach ihm geforscht wurde, erwiesen. Heutzutage besitzen wir, Dank den Bemühungen Schönbein's selbst und anderer Forscher, einige ausgezeichnete Reagentien. Der später fallende Niederschlag reagirt bekanntlich stets schwächer als der erste, und frisch gefallenes Wasser, welches die Reaction auf das augenfälligste zeigt, bringt sie nach Schönbein's eigenen, nach meinen und Anderer Beobachtungen, meist nach 12 Stunden nicht oder kaum mehr hervor. Der Grund hiefür liegt wohl, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch hauptsächlich darin, dass gewisse unorganische und organische Substanzen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen.

Alle Methoden zum Nachweise des Wasserstoffsuperoxydes beruhen auf dessen Fähigkeit unter gegebenen Umständen oxydirende oder reducirende Wirkungen auszuüben. Der von Schönbein angegebenen Mittel zum Nachweise des Wasserstoffsuperoxydes gibt es eine ganze Reihe. Ich verweise auf die bezüglichen Abhandlungen. Die für unseren Zweck wichtigsten Reactionen sind wohl die folgenden. Selbst bei einem Milliontel Gehalt des Wassers an Wasserstoffsuperoxyd zeigt sich deutliche bläuliche oder violetliche Färbung durch Jodkaliumstärkekleister unter Zusatz von etwas Ferrosulfatlösung. Das zweite Schönbein'sche Reagens ist Bleiacetat, indem selbst die verdünnteste Wasserstoffsuperoxydlösung mit nur einem Drittel Milliontel Wasserstoffsuperoxyd das Vermögen besitzt das Blei des Acetates in Bleisuperoxyd zu verwandeln, welches dann, namentlich schnell bei Mithülfe einer verdünnten Säure wie Essigsäure, den Jodkaliumstärkekleister bläut. Eine dritte, scharfe, Methode beruht auf der Oxydation des Guajakharzes durch Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart

von Malzauszug oder Blutkörperchen oder Eisensulfat. Wird frisch gefallenes Regenwasser durch Gujactinctur etwas milchig gemacht, so bläut es sich beim Zugiessen wässrigen Malzauszuges ziemlich rasch. Fast zu gleicher Zeit wie Schönbein ist es auch H. Struve gelungen das Wasserstoffsuperoxyd im Regenwasser nachzuweisen. Er bedient sich auch des Jodkaliumstärkekleisters mit Beihülfe einer Bleilösung. Statt aber wie Schönbein neben dem Jodkaliumstärkekleister Ferrosulfat anzuwenden, bedient sich Struve des Ferroammonsulfats und statt der Bleiacetatlösung einer alkalischen Bleilösung. Struve fand auch, dass die Reaction durch freie Kohlensäure geschwächt wird, dass man daher bei Anwesenheit dieses Gases das Wasser zuerst auf 60° C. erwärmen müsse. Der gesammelte und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag enthält bei den geringsten Spuren von Wasserstoffsuperoxyd im Wasser Bleisuperoxyd und gibt daher mit Jodkaliumstärkekleister und etwas verdünnter Essigsäure rasch die blaue Färbung. Ich verweise auch hier auf die bezügliche Abhandlung dieser Zeitschrift. Ich glaube die 4 erwähnten Reactionen hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit so ordnen zu können:

1) Bläuung von Guajactinctur bei Zusatz von Malzauszug nach Schönbein,

2) Herstellung eines Niederschlages von Bleisuperoxyd nach H. Struve mit Hülfe einer alkalischen Bleilösung und Reaction auf das Bleisuperoxyd mit Jodkaliumstärkekleister und verdünnter Essigsäure,

3) Bläuung von Jodkaliumstärkekleister bei Zusatz von Bleiacetatlösung plus etwas verdünnter Essigsäure nach Schönbein,

4) Bläuung von Jodkaliumstärkekleister bei Zusatz von etwas Ferrosulfatlösung nach Schönbein.

Gehen wir über zum Ammoniak, welches namentlich stets auftritt bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe, so dass sich stündlich eine ansehnliche Menge desselben in die Atmosphäre verbreiten muss, wo es jedoch unmöglich in seiner ganzen Menge als solches verweilen kann, da es erstens mit Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure zusammentrifft und damit Carbonat, Nitrit und Nitrat bildet, gar nicht zu reden von dem local auch gebildeten Schwefelammonium, da es zweitens durch das in der Atmosphäre stets gebildete thätige Ozon sich in salpetrige Säure und schliesslich in Salpetersäure, anderseits in Wasser verwandelt. Barral, Gilbert und Laws haben

aus Versuchen den Schluss abgeleitet, dass in der normalen Atmosphäre mehr Salpetersäure als Ammoniak vorhanden ist. Bineau und Boussingault haben entgegengesetzte Resultate erhalten. Für mich ist diese Frage noch offen. Die verschiedenen Reactionen auf Ammoniak, freies und gebundenes, sind bekannt und schon so oft in dieser Zeitschrift besprochen worden, dass ich sie hier füglich ganz übergehen könnte. Ich erinnere aber auch wieder an das von W. Reuling schon 1854 vorgeschlagene mit Hämatoxylin und Chloraluminium imprägnirte Reagenspapier, sowie an den von Bohlig vorgeschlagenen Sublimat, wobei auf die von Schoyen gemachten Erfahrungen Rücksicht zu nehmen ist und in jedem Falle dem zu untersuchenden Wasser ein Paar Tropfen Kalicarbonatlösung zugesetzt werden müssen. Ich ziehe die Sublimatlösung in Verbindung mit Kalicarbonat jedem anderen Reagens auf Ammoniak vor.

Wir kommen zur salpetrigen Säure, die sich nicht frei, wohl aber als Ammonsalz vorfindet, bei der langsamen Verdampfung des Wassers an der Erdoberfläche sich bildet, auch bei den langsamen in der Luft stattfindenden Oxydationsprocessen auftritt, also im Zusammenhange mit Ozon und Antozon, respective Wasserstoffsuperoxyd steht. Salpetrige Säure bildet sich aber auch durch die langsame Oxydation des Ammoniaks, wobei ebenfalls das Ammonsalz resultirt, welches freilich keine lange Existenz hat, sondern nur als Zwischenstufe zwischen Ammoniak und Nitrat anzusehen ist. Schönbein hat verschiedene Reactionen darauf vorgeschlagen. Nach ihm besitzt die salpetrige Säure mit Wasser gemischt ein viel grösseres oxydirendes Vermögen wie eine gleich wasserreiche Salpetersäure, ja Salpetersäure kann auf manche oxydirbaren Substanzen gar nicht mehr einwirken, welche von gleich verdünnter salpetriger Säure noch auf das lebhafteste oxydirt werden. Ich ordne die hauptsächlichsten Reagentien auf salpetrige Säure, respective Nitrite, nach ihrer Schärfe in folgender Weise:

1) Jodkaliumstärkekleister nach Ansäuern,
2) Durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur,

} beide Reagentien von Schönbein empfohlen,

3) Diamidobenzoësäure nach dem Vorschlage von C. Voit und später P. Griess.

Die durch Wasserstoffschwefel entbläute Indigotinctur hat desshalb grossen Werth, weil sie in manchen Fällen Wasserstoffsuperoxyd und

Nitrit nachzuweisen im Stande ist, wo andere Mittel es nicht zu thun vermögen, da nämlich wo in schwach wasserstoffsuperoxyd- oder nitrithaltigen Flüssigkeiten organische Substanzen vorhanden sind, welche die Bläuung des Jodkaliumstärkekleisters verhindern. Die Nitrite unterscheiden sich vom Wasserstoffsuperoxyd, gegenüber der so entbläuten Indigotinctur, dadurch, dass sie schon ohne Zusatz von Eisenvitriol deutliche Bläuung geben.

Nun aber gehe ich zu demjenigen Bestandtheile über, dem ich meine besondere Aufmerksamkeit geschenkt habe. Ich rede aber nicht von dem längstbekannten qualitativen Nachweise, welcher mit keinen Schwierigkeiten verknüpft ist, sondern von der quantitativen Bestimmung. Was die Herkunft der Salpetersäure in den atmosphärischen Niederschlägen anbetrifft, so ist dieselbe das Product der vollendeten Oxydation des Stickstoffs; sie ist entstanden entweder aus dem Fäulnissprodukte Ammoniak oder aus dem Stickstoffe organischer Substanzen oder auch aus dem atmosphärischen freien Stickstoffe durch Einwirkung des durch mancherlei Einflüsse, namentlich durch die atmosphärische Electricität gebildeten Ozons. Wie ich früher schon erinnert habe, so geht neben der Bildung des Ozons diejenige des Antozons einher; neben den Oxydationen durch Ozon, neben der Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure geschieht daher stets auch die Oxydation durch Antozon, die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds. Dieses ist aber noch labiler wie die Salpetersäure, wenigstens unter gewissen Umständen, wenn z. B. die Salpetersäure nicht frei, sondern als Nitrat vorhanden ist. Wir treffen desshalb Nitrat in jedem atmosphärischen Niederschlage in weit erheblicherer Menge als Wasserstoffsuperoxyd an.

Was nun aber die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in einem Regen- oder Schneewasser, in einem Bach-, Fluss-, Sod- oder Quellwasser anbetrifft, so sind dazu die verschiedenartigsten Methoden vorgeschlagen worden, welche alle in zwei Kategorieen untergebracht werden können. Die einen gehören in das Gebiet der Gewichts-, die anderen in dasjenige der Maassanalyse. Namentlich seit zwei Dezennien sind eine Reihe von Bestimmungsmethoden vorgeschlagen worden. Dieselben haben nicht alle den gleich hohen praktischen Werth, denn bei einer Statistik des Wassers, des ökonomisch oder industriell verwendeten Quell- oder Flusswassers, sowie der atmosphärischen Niederschläge handelt es sich um zahlreiche Bestimmungen, für welche diejenige Me-

thode ausgewählt werden muss, welche mit der Genauigkeit auch Einfachheit, schnelle Ausführbarkeit vereiniget. Nach Publikation meiner Verbesserung der Marx'schen Methode, wie sie auch in diese Zeitschrift aufgenommen ist, wurde dieselbe von verschiedenen Fachmännern geprüft, namentlich auch von Herrn A. Scheurer-Kestner in Thann, dessen Bericht im Auftrage des Comité de Chimie der société industrielle von Mülhausen im Junihefte dieser Gesellschaft vom Jahre 1870 pag. 324—28 erschienen ist. In meiner Publikation hatte ich auf verschiedene Punkte aufmerksam gemacht, welche ich hier nicht wieder berühren will; nur auf zwei Ansichten muss ich zurückkommen, weil dieselben von einer Seite, nämlich von Herrn Dr. Hugo Trommsdorff, welcher sich viel mit der Statistik des Wassers beschäftigt hat, angefochten wurden. Erstens habe ich behauptet, dass die salpetrige Säure des zu untersuchenden Wassers auf die mit Schwefelsäure vermischte Indigolösung ebenfalls oxydirend einwirke, dass daher in einem solchen Falle, wo das Wasser mehr als Spuren von salpetriger Säure, respective Nitrit, enthält, die für 1 Liter desselben verbrauchte Menge der Indigolösung nicht nur der in dem Liter Wasser enthaltenen Salpetersäure, sondern auch der vorhandenen salpetrigen Säure entspreche, dass daher in einem solchen Falle, wo nicht nur Spuren oder eine sehr unbedeutende Menge von Nitrit im Wasser enthalten ist, also der Fehler nicht in Betracht fällt, sondern wo im Verhältnisse zur Salpetersäure eine reichliche Menge Nitrit vorhanden ist, die Menge dieser in einer besonderen Operation bestimmt werden müsse, am schnellsten und annähernd genau nach Ansäuern einer abgemessenen Menge Wassers mit Schwefelsäure durch Titration mit Kalipermanganatlösung, nachdem vorher ohne Schwefelsäurezusatz die etwa vorhandenen leicht oxydirbaren organischen Stoffe mit derselben Permanganatlösung titrirt wurden. Herr Scheurer bemerkt in seiner Notiz; »l'auteur fait remarquer avec raicon, qu'en opérant ainsi les nitrites agissent sur l'indigo en même temps et de la même manière que les nitrates.« Herr Dr. Hugo Trommsdorff hingegen behauptet, dass die Nitrite die Indigolösung nicht zerstörten, indem er sich auf Versuche mit einer Lösung von salpetrigsaurem Silber stützt. Was mich anbetrifft, so möchte ich blos an die bekannte auch oben erwähnte Nitritreaction von Schönbein mit Jodkaliumstärkekleister und etwas Säurezusatz erinnern, wo doch gerade der Beweis geleistet ist, dass die salpetrige Säure bei grosser Verdünnung noch lebhafter das Kalium des Jodkaliums zu oxydiren im Stande ist als es die Salpetersäure thut. Indessen werde

ich diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zuwenden und baldmöglichst mit verschiedenartigen Nitriten nähere Versuche anstellen. Für unsere Statistik der atmosphärischen Niederschläge hat dieser Punkt keine so grosse Bedeutung, da sowohl salpetrige Säure wie Wasserstoffsuperoxyd gewöhnlich nur spurenweise darin enthalten sind. Bei den ökonomisch und industriell angewendeten Wassern kann man, wie ich das in meiner früheren Abhandlung schon ausgesprochen habe, in fast allen Fällen, wo es sich um ein durch den Chemiker zu untersuchendes Wasser handelt, die besondere quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure weglassen und ihre Beeinflussung der Salpetersäurebestimmung ganz ausser Acht lassen. In guten Quellwassern sind nur Spuren oder höchst unbedeutende Mengen von salpetriger Säure enthalten, während Salpetersäure ein normaler Bestandtheil ist. Erhält man mehr als spurenweise Reaction auf Nitrit, so ist das Wasser zum Genusse untauglich. Ob nun einige Milligramme mehr oder weniger davon in 1 Liter Wasser enthalten sind, darauf kommt es nicht an, salpetrige Säure ist überhaupt ein veränderliches Zwischenoxydationsproduct zwischen dem Stickstoffe des Fäulnissproductes Ammoniak, dem Stickstoffe organischer Stoffe und der Salpetersäure, beim atmosphärischen Wasser auch zwischen dem freien atmosphärischen Stickstoffe und der Salpetersäure.

In meiner Absicht lag es die Methode einem Jeden zugänglich zu machen, damit überall von Jedem, welcher auch nur einige chemische Kenntnisse besitzen sollte, welcher nicht mit besonderen Laboratoriumseinrichtungen versehen sein sollte, Wasseruntersuchungen vorgenommen werden können. Desshalb hatte ich auch bei meinen Untersuchungen ein destillirtes Wasser des Laboratoriums mit grösserem Ammonnitratgehalte herausgegriffen, um zu zeigen, wie auch in einem solchen Falle mit Leichtigkeit durch Berechnung der Einfluss dieses Gehaltes auf das Resultat zu korrigiren ist. — Seither habe ich oft destillirtes Wasser angewendet, welches fast rein war. Wasserstoffsuperoxyd stört, abgesehen von einer überaus geringen spurenhaften Menge, diese Methode nicht, denn Indigoschwefelsäurelösung wird selbst durch concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd nur allmählich, rascher erst unter dem Einflusse eines Ferrosalzes zerstört, ein wesentlicher Unterschied zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure oder Nitrat.

Auf einen Punkt muss ich, veranlasst durch Nachfragen, nochmals ganz besonders aufmerksam machen, obgleich schon Herr Prof. Marx

in seiner Abhandlung: »über die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwasser« siehe diese Zeitschrift VII. Jahrgang 1868 Seite 412, denselben genügend hervorgehoben hat. Es heisst dort: Mehr als 5—6 Milligramme Salpetersäure sollen nicht zugegen sein, weil sonst die Flüssigkeit durch die Oxydationsproducte des Indigos zu stark gefärbt wird, so dass die Endreaction dadurch an Schärfe verliert.«

Bei atmosphärischem Wasser hat man, bei Anwendung von 100 Cubikcentimetern zur Titration, noch lange nicht diesen Gehalt an Salpetersäure, bei guten Quellwassern oder reinem Grundwasser auch nicht, wohl aber bei inficirtem Quell- oder Grundwasser. Enthält ein solches, wie z. B. manches Sodwasser Basels, in 100 Cubikcentimetern 40 Milligramme Salpetersäure, so stellt sich erwähnter Uebelstand unfehlbar ein. In einem solchen Falle verdünnt man z. B. 100 CC. des Wassers auf 1 Liter mit Hülfe von destillirtem Wasser. Enthält dieses nur Spuren von Ammonnitrat, so fallen dieselben nicht in Betracht, enthält es aber mehr davon, so muss der Gehalt desselben an Salpetersäure, respective Nitrat, vor der Anwendung bestimmt worden sein und nach der Titration von 100 CC. des damit verdünnten Sodwassers muss dieser Gehalt in Rechnung gezogen werden. Die Methode lässt sich also nicht nur bei den an Salpetersäure armen atmosphärischen Niederschlägen, sondern auch bei jedem noch so Salpetersäure reichen Wasser anwenden, vorausgesetzt, dass dieses gehörig verdünnt worden war. Zehnfache Verdünnung mag fast immer ausreichen.

Mit reiner verdünnter Salpetersäure, mit reinen Nitratlösungen, mit atmosphärischem Wasser, mit reinen Quellwassern, Sodwassern und Flusswassern erhält man ganz genaue Resultate. Ob vielleicht aber hie und da die Anwesenheit gewisser verunreinigender Bestandtheile in Sodwassern und Grundwasser unter städtischem Terrain einen Einfluss auf die Schärfe der Betimmung ausübt, lasse ich einstweilen unentschieden, doch möchte auch hier dasselbe gelten, was ich schon in meiner Notiz »über eine die Jodstärkereaction maskirende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen« (siehe Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel Jahrg. 1863 und Poggendorff's Annalen 1863, 119. Bd. Seite 57) im Allgemeinen gesagt habe, und was schon Andere vor und nach mir ausgesprochen haben.

Wenn aber auch eine Beeinflussung der Salpetersäurebestimmung respective der Zerstörungsweise des Indigos durch die Salpetersäure stattfinden sollte, so verliert desshalb die Methode ihren praktischen

Werth nicht und namentlich für zahlreiche Wasseruntersuchungen in Städten, auch für periodische Untersuchungen, bietet diese Methode eine grosse Erleichterung gegenüber allen anderen bisher in Vorschlag gebrachten, so genau diese auch sein mögen, und wenn bei diesen auch gar keine Maskirung durch anwesende Stoffe sattfinden sollte. Ob in einem stark inficirten Wasser 0,256 Gramme Salpetersäure oder in Folge Beeinflussung anwesender Stoffe nur 0,250 Gramme Salpetersäure sollten gefunden werden, so wird doch das Urtheil des Experten über das Maass der Verunreinigung in beiden Fällen gleich lauten. Indessen werde ich erst noch Versuche anstellen, um definitiv zu entscheiden, ob eine solche Beeinflussung wirklich hie und da stattfindet oder nicht. Wohl gibt es keinen einzigen chemischen Process, welcher nicht durch Anwesenheit dieses oder jenes Körpers beeinflusst wird.

Es folgen nun die von mir erhaltenen Resultate der Bestimmung der Salpetersäuremenge im Regenwasser und Schnee, welche ich seit October 1870 regelmässig ausgeführt habe. Ich habe bis dahin im Ganzen etwa 100 atmosphärische Niederschläge untersucht, welche durch Herrn Krieger, Gärtner des botanischen Gartens in Basel, im Ombrometer aufgefangen und je um 1 Uhr Nachmittags mir zugestellt wurden. Herr Krieger hat auch die Messungen der Regenmenge und des geschmolzelnen Schnees ausgeführt. Herr Rathsherr Peter Merian hatte die Güte mich Einsicht von seinen meteorologischen Tabellen nehmen zu lassen, in welche auch die Beobachtungen von Herrn Krieger regelmäsig eingetragen werden. Beiden Herren spreche ich hiemit auch schriftlich meinen besten Dank aus.

1 Cubikcentimeter der von mir angewendeten Indigolösung entsprach 0,00022 Grammen wasserfreier Salpetersäure (N_2O_5). — 108 Gewichtstheile dieser letzteren entsprechen 160 Gewichtstheilen Ammonnitrat [$N_2H_4O_3$] und 80 Gewichtstheile dieses Salzes enthalten 28 Gewichtstheile Stickstoff. —

Beobachtungen

über den

Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure während der Monate October bis und mit December 1870 und Januar bis und mit Juni 1871.

Nummer.	Datum, an welchem ich um 1 Uhr Nachmittags das während der vergangenen 24 Stunden gefallene Wasser erhielt.	Art des Niederschlags.	Menge des Niederschlags.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzen. Schnee an Grammen	
				wasserfreier Salpetersäure.	Ammoniumnitrat.
—	9. October	Regen	7,3mm	—	—
1	11. "	"	4 "	0,0136	0,0201
2	13. "	"	2,2 "	0,0013	0,0019
3	14. "	"	9,8 "	Spuren	Spuren
4	16. "	"	16,7 "	0,0005	0,0007
5	18. "	"	4,8 "	0,0010	0,0015
6	20. "	"	4,4 "	0,0007	0,0010
7	22. "	"	1,2 "	Spuren	Spuren
8	24. "	"	5,1 "	Spuren	Spuren
9	25. "	"	3,1 "	0,0008	0,0012
10	26. "	"	20,2 "	0,0007	0,0010
11	27. "	"	2,5 "	0,0005	0,0007
12	28. "	"	3,5 "	0,0005	0,0007
13	29. "	"	7,6 "	0,0012	0,0018
14	30. "	"	8,4 "	0,0005	0,0007
—	31. "	"	0,4 "	—	—
15	1. November	"	14,6 "	0,0005	0,0007
16	2. "	"	2,9 "	0,0005	0,0007
17	14. "	"	3,4 "	0,0010	0,0014
—	15. "	"	1,7 "	Nicht	bestimmt
18	16. "	"	25,2 "	0,0007	0,0010
19	17. "	"	4,2 "	0,0012	0,0018
20	19. "	"	2,5 "	0,0012	0,0018
21	20. "	"	2,4 "	0,0007	0,0010
22	21. "	"	24,0 "	0,0007	0,0010
23	22. "	"	25,0 "	0,0010	0,0014
24	23. "	"	5,8 "	0,0007	0,0010
25	24. "	"	9,6 "	0,0012	0,0018
—	27. "	"	2,2 "	—	—
—	28. "	"	0,4 "	—	—

Nummer.	Datum, an welchem ich um 1 Uhr Nachmittags das während der vergangenen 24 Stunden gefallene Wasser erhielt.	Art des Niederschlags.	Menge des Niederschlags.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzen. Schnee an Grammen	
				wasserfreier Salpetersäure.	Ammoniumnitrat.
26	4. December	erster Schnee	3,4 mm	0,0007	0,0010
27	9. „	Schnee	12,6 „	0,0007	0,0010
28	13. „	Regen	4,9 „	0,0007	0,0010
29	14. „	„	7,1 „	0,0007	0,0010
—	15. „	„	15,8 „	—	—
30	17. „	„	31,3 „	0,0005	0,0007
31	18. „	„	4,7 „	0,0015	0,0022
32	20. „	„	1,1 „	0,0010	0,0015
33	21. „	Schnee	6,1 „	0,0029	0,0043
34	22. „	Regen	1,3 „	0,0004	0.0006
35	26. „	Schnee	1,9 „	0,0042	0,0062
36	31. „	„	1 „	0,0053	0,0078
—	1. Januar	„	0,3 „	—	—
37	6. „	„	3,5 „	0,0035	0,0052
38	8. „	Regen	2,2 „	0,0053	0,0078
—	17. „	„	3,5 „	—	—
39	18. „	„	14,6 „	0,0037	0,0055
40	19. „	Regen und Schnee	5,4 „	0,0031	0,0046
41	20. „	Schnee	3,9 „	0,0035	0,0052
—	22. „	„	4 „	—	--
42	4. Februar	Regen	3,7 „	0,0044	0,0065
43	5. „	„	2,1 „	0,0031	0,0046
—	8. „	„	6,9 „	—	—
44	9. „	„	11 „	0,0022	0,0032
45	10. „	„	1,8 „	0,0025	0,0037
46	11. „	Schnee	10,7 „	0,0026	0,0038
47	21. „	Regen	2,3 „	0,0035	0,0052
48	2. März	„	1,1 „	0,0050	0,0074
49	9. „	„	1,7 „	0,0042	0,0062
50	11. „	„	1,6 „	0,0046	0,0068
51	15. „	„	2,3 „	0,0031	0,0046
52	16. „	„	4,6 „	0,0031	0,0046
53	17. „	Schnee	13,7 „	0,0026	0,0038
54	28. „	„	1,4 „	0.0123	0,0182
55	30. „	„	1,1 „	0,0044	0,0065
56	2. April	Regen	2,9 „	0,0022	0,0032

Nummer.	Datum, an welchem ich um 1 Uhr Nachmittags das während der vergangenen 24 Stunden gefallene Wasser erhielt.	Art des Niederschlags.	Menge des Niederschlags.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzen. Schnee an Grammen	
				wasserfreier Salpetersäure.	Ammoniumnitrat.
57	4. April	Regen	1,3 mm	0,0031	0,0046
58	5. „	„	7,9 „	0,0022	0,0032
59	10. „	„	11,4 „	0,0031	0,0046
60	11. „	„	2,7 „	0,0035	0,0052
61	13. „	„	0,7 „	0,0045	0,0068
62	15. „	„	1,6 „	0,0022	0,0032
63	16. „	„	2,3 „	0,0031	0,0046
64	17. „	„	5,7 „	0,0026	0,0038
65	18. „	„	6,1 „	0,0026	0,0038
66	20. „	„	1,3 „	0,0035	0,0052
67	21. „	„	4,1 „	0,0039	0,0058
68	22. „	„	18 „	0,0031	0,0046
69	23. „	„	3,3 „	0,0039	0,0058
70	24. „	„	4,1 „	0,0039	0,0058
71	27. „	„	4,2 „	0,0031	0,0046
72	28. „	„	17,8 „	0,0026	0,0038
73	30. „	„	12 „	0,0031	0,0046
74	1. Mai	„	15,5 „	0,0022	0,0032
75	18. „	„	1 „	0,0100	0,0148
76	27. „	„	20 „	0,0048	0,0071
77	28. „	„	4,8 „	0,0044	0,0065
78	5. Juni	„	15,6 „	0,0040	0,0059
79	6. „	„	5,6 „	0,0044	0,0065
80	7. „	„	3,9 „	0,0031	0,0046
81	8. „	„	7,4 „	0,0030	0,0044
82	9. „	„	6,1 „	0,0035	0,0052
83	11. „	„	1,5 „	0,0062	0,0091
84	19. „	„	23,7 „	0,0040	0,0059
85	20. „	„	6,8 „	0,0026	0,0038
86	21. „	„	3,4 „	0,0048	0,0071
87	22. „	„	2,7 „	0,0035	0,0052
88	23. „	„	9,8 „	0,0026	0,0038
89	24. „	„	1,4 „	0,0023	0,0032
90	26. „	„	20 „	0,0031	0,0046
91	27. „	„	5,7 „	0,0035	0,0052
—	28. „	„	0,9 „	—	—

Es stellen sich die Minimal- und Maximalgehalte einer Million Theile der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure, N^2O^5, respective Ammonnitrat, $N^2H^4O^3$, folgendermaassen heraus:

Monate.	Minimalgehalt einer Million Theile an		Maximalgehalt einer Million Theile an	
	Salpetersäure.	Ammonnitrat.	Salpetersäure.	Ammonnitrat.
October 1870 . . .	Spur	Spur	13,6	20,1
November „ . . .	0,5	0,7	1,2	1,8
December „ . . .	0,4	0,6	5,3	7,8
Januar 1871 . . .	3,1	4,6	5,3	7,8
Februar „ . . .	2,2	3,2	4,4	6,5
März „ . . .	2,6	3,8	12,3	18,2
April „ . . .	2,2	3,2	4,6	6,8
Mai „ . . .	2,2	3,2	10	14,8
Juni „ . . .	2,3	3,2	6,2	9,1

Bei den 7 Bestimmungen im Monate Februar und Anfangs März 1870, worüber ich schon am 5. März 1870, siehe diese Zeitschrift IX. Jahrgang Seite 177 berichtet habe, erhielt ich für Salpetersäure den Maximalgehalt 7,2 und den Minimalgehalt 1,7, für Ammonnitrat 10,6 und 2,5.

Als Gesammtresultat erhielt ich bei den 98 Bestimmungen für den Maximalgehalt einer Million Theile atmosphärischen Wassers 13,6 Theile Salpetersäure, N_2O_5, entsprechend 20,1 Theilen Ammonnitrat, enthaltend 7,03 Gewichtstheile Stickstoff; für den Minimalgehalt aber Spuren.

Frühere Beobachter, nämlich Barral, Bobierre, Boussingault, Bineau und Knop fanden in einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge 0,1 bis 16 Theile Salpetersäure.

Dass früher nicht mehr Bestimmungen des Gehaltes an Salpetersäure gemacht worden sind, rührt davon her, dass eben die genaue Bestimmung der Salpetersäure eine längere Arbeit erforderte. Liebig hat zuerst 1826 Ammonnitrat im Regenwasser nachgewiesen, während die ersten Beobachtungen über den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an salpetriger Säure von Schönbein, die ersten Beobachtungen hingegen über den Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd von Meissner und Schönbein herrühren. Indem ich die verbesserte Marx'sche Methode als eine genaue empfehlen darf, so kann nun auch allerorts, nicht nur da, wo chemische Laboratorien existiren, eine ziemlich vollständige schnelle

Analyse der atmosphärischen Niederschläge ausgeführt werden. In einer halben Stunde höchstens kann dieselbe ausgeführt sein. Ein Naturforscher kann auf seinen Reisen, ein Alpenclubist auf seinen Bergfahrten ohne hindernden Aufenthalt die Untersuchung des Regens, Schnees, Eises, des Wassers von Seen, Flüssen, Quellen u. s. w. auf Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure, Ammoniak und Salpetersäure, bei letzterer die quantitative Bestimmung, ausführen. Wie ich in meiner früheren Abhandlung zur Untersuchung der ökonomisch verwendeten Wasser 6 Operationen vorgeschlagen habe, um über deren sanitarischen Werth in's Klare zu kommen, so möchte ich nun für eine Statistik der atmosphärischen Wasser folgende Operationen ebenso einfacher Art wiederholt vorschlagen:

1) Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds nach Schönbein mit Guajaktinctur und Eisenvitriol, welche Reaction sofort oder mindestens innerhalb der ersten Stunde auszuführen ist,
2) Nachweis der salpetrigen Säure nach Schönbein mit Jodkaliumstärkekleister, in angesäuerter Flüssigkeit, welche Reaction sofort oder baldigst zu geschehen hat,
3) Nachweis des Ammoniaks, respective der Ammonsalze, mit Sublimat- und Kali- oder Kalicarbonatlösung, welche Reaction möglichst bald auszuführen ist,
4) Titration der Salpetersäure mit Indigolösung.

Bei mehr als Spuren von Nitrit kann auch dessen Menge mit Hülfe von Permanganatlösung, deren Gehalt bekannt ist, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, in bekannter Weise bestimmt werden. Etwaige organische Substanzen können nach den gewöhnlichen Verfahren nachgewiesen werden. Den suspendirten organisirten Theilen ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Als mögliche Quelle des Stickstoffs für die Pflanze haben wir zunächst Ammoniak, Nitrate und wohl auch Nitrite. Die in einem bis dahin vegetationslosen und also völlig unorganischen Boden wurzelnde Pflanze erhält ihren Stickstoff erstens durch die atmosphärischen Niederschläge als Ammonnitrat und Ammonnitrit, sowie durch das Ammoniak der Atmosphäre, zweitens durch die im Boden festgehaltenen Mengen dieser Stickstoffverbindungen früherer Niederschläge, drittens durch die fortwährend im Boden erst erzeugten Mengen Ammoniak, Nitrite und Nitrate. Ganz besondere Aufmerksamkeit verdient die von Schönbein ermittelte Bildung von Ammonnitrit beim langsamen Ver-

dampfen des Wassers. Hierüber hoffe ich später Mittheilungen machen zu können.

Was die Mengen des durch atmosphärische Quellen gelieferten Stickstoffs anbetrifft, so kommen wir auf keine grossen Ziffern, wie sich aus meinen obigen Resultaten und denen anderer Beobachter ergibt. Noch unermittelt ist, ob der Verdampfungsprocess des Wassers an der Erdoberfläche oder ob die directe Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs (und des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffs) eine grössere Menge von Salpetersäure liefert. Es ist auch noch nicht genügend das Verhältniss zwischen dem Ammon- und Salpetersäuregehalte der Atmosphäre festgestellt.

Ueber die verschiedenen atmosphärischen Niederschläge hoffe ich später noch weitere Mittheilungen machen zu können; namentlich wünschte ich auch bei Ausflügen in die Alpenwelt Versuche, z. B. auf den Schnee- und Eisfeldern, anstellen zu können. Möchten sich recht viele Freunde der Naturforschung zu solchen Versuchen in der Gletscherwelt oder zur Herbeischaffung des Materiales finden. Vielleicht gelingt es mir noch die einzig etwas lästige Schwefelsäure durch eine andere geeignetere Säure ersetzen zu können. In einem kleinen Kästchen finden alle Chemikalien Platz, welche zu den verschiedenen genannten Untersuchungen und zwar zu einer Reihe von Versuchen nöthig sind.

Periodische Untersuchungen über den Gehalt der verschiedenen Wasserquellen Basels an Salpetersäure, N^2O^5, in Form von Nitraten darin enthalten.

Fortsetzung zur Arbeit (siehe diese Zeitschrift IX. Jahrgang, S. 177.)

Von Prof. **Friedrich Goppelsroeder.**

Name des Wassers.	Art des Wassers.	Gehalt eines Liters Wasser an Salpetersäure					Minimal-Maximal-Gehalt eines Liters Wassers in Grammen ausgedrückt.	
		September 1870.	November 1870.	7. Decbr. 1870.	Februar 1871.	Juni 1871.		
Pumpwerk Kleinbasel .	GrundwasserKleinbasels	0,0158	0,0015	0,0064	0,0022	0,0110	0,0015	0,0158
Lochbrunnen St. Alban Rheinquai	GrundwasserGrossbasels	0,0570	0,0444	0,0523	0,1144	0,1540	0,0444	0,1540
Goldquelle Steinenvorst.	" "	0,0578	0,0247	0,0259	0,0862	0,0801	0,0247	0,0862
Oeffentlich. Brunnen auf dem Marktplatze . . .	" "	0,1155	0,1581	0,1778	0,3432	0,2420	0,1155	0,3432
LochbrunnenSattelgasse	" "	0,1218	0,1605	0,1062	0,2371	0,2618	0,1062	0,2618
Lochbrunnen beimStadthause	" "	0,1250	0,1976	0,1926	0,4004	0,3018	0,1250	0,4004
Lochbrunnen amGerberberge	" "	0,1293	0,0741	0,0828	0,2420	0,2490	0,0741	0,2490
Oeffentlich. Brunnen auf dem Holbeinplatze . .	Laufend. Quellwasser v. auswärts, verunreinigt	0,0260	0,0121	0,0116	0,0444	0,0431	0,0116	0,0444
Riehenquellwasser. . . .	Quellwasser v. auswärts (rein)	0,0125	0,0012	0,0034	0,0035	0,0031	0,0012	0,0125
Grellinger Wasser . . .	do. (rein)	0,0173	Octbr. 28: 0,0012	Decbr. 16: 0,0010	0,0022	Mai 11: 0,0026	0,0010	0,0173
Oeffentlicher Brunnen an der Binningerstrasse .	verunreinigtes laufend. Quellwasser	0,0516	0,0321	0,0336	0,1544	0,1188	0,0321	0,1544

Es stellen sich demnach heraus:

für ein Liter Grundwasser Kleinbasels	der Minimalgehalt:	0,0015 Grm.
	der Maximalgehalt:	0,0158 «
„ « « « Grossbasels	der Minimalgehalt:	0,0247 «
	der Maximalgehalt:	0,4004 «
« « « Quellwasser von ausserhalb der Stadt		
	der Minimalgehalt:	0,0010 «
	der Maximalgehalt:	0,0173 «

Ueber die Anwendbarkeit der Ammoniak-Bestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia bei Gegenwart von löslichen Phosphaten.

Von

Max Märcker.

In agriculturchemischen Laboratorien wird die Ammoniakbestimmungsmethode durch Kochen mit gebrannter Magnesia und Auffangen des ausgetriebenen Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure zuweilen bei stickstoffhaltigen Superphosphaten des Handels angewandt, welche den Stickstoff nicht ausschliesslich in Ammoniaksalzen, sondern daneben noch in Form von organischer Substanz, Hornmehl, Knochenmehl etc. enthalten; es darf bei Gegenwart dieser Stoffe, wenn es darauf ankommt, zu erfahren, wie viel Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen in dem fraglichen Präparat enthalten ist, das Ammoniak nicht durch Einwirkung stärkerer Alkalien, Kalilauge oder Kalkmilch, ausgetrieben werden, da sich die Proteïnsubstanzen unter Ammoniakentwicklung zersetzen.

Es sind nun in neuerer Zeit auf Veranlassung einer Aeusserung von J. v. Liebig*) Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode laut gewor-

---

*) J. v. Liebig sagt in einem Vortrage über Gährung und Quelle der Muskelkraft (nach dem Referat der Augsburg. allgem. Ztg. in Dingler's polyt. Journ. Bd. 188, S. 342, 1868; Zöller's öconom. Fortschritte 1868, S. 246 etc.) welcher wesentlich die Versuche Pasteur's über Gährung kritisirt, in Betreff der von Pasteur angewandten Ammoniak-Bestimmungsmethode mit gebrannter Magnesia: „Pasteur habe übersehen, dass er seiner Mischung in der Hefeasche lösliche und unlösliche Phosphate beigegeben, welche machten, dass bei der angewandten Bestimmungsmethode des Ammoniaks durch Austreiben mit gebrannter

den, wenn gleichzeitig neben den Ammoniaksalzen Phosphate in der betreffenden Lösung enthalten seien. Ich bin durch dieselben zu einer erneuten Prüfung der Methode veranlasst und theile die Resultate der Control-Versuche im Nachstehenden mit:

Versuch I. Bei 100⁰ getrocknete phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wurde in Salzsäure gelöst, mit gebrannter Magnesia im Ueberschuss versetzt, gekocht und das ausgetriebene Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Zur Controle wurde in einer anderen Portion das Ammoniak durch Kalkmilch ausgetrieben.

a) Mit Magnesia gekocht.

0,7330 Grm. Ammon-Magn.-Phosph. gaben 0,060393 Grm. N = 8,24 Proc. N.
0,6112 « « « « 0,049481 « « = 8,10 « «

b) Mit Kalkmilch gekocht.

0,6062 Grm. Ammon-Magn.-Phosph. gaben 0,049104 Grm. N = 8,10 Proc. N.

Durch Magnesia wurde also ebensoviel Ammoniak wie durch Kalkmilch ausgetrieben. Es mag hier bemerkt werden, dass in allen Fällen, wo sich unlösliches Ammon.-Magn.-Phosphat hätte bilden können, der Destillationsrückstand in Salzsäure gelöst und durch Kochen mit Kalilauge auf Ammoniak geprüft wurde; durch Kochen mit gebrannter Magnesia war jedoch immer der gesammte Ammoniakgehalt ausgetrieben worden, so dass die Prüfung des Rückstandes ein negatives Resultat ergab.

Versuch II. Durch Auflösen von 25 Grm. kohlensaurem Ammon und 5 Grm. krystall. phosphorsaurem Natron (à 500 CC.) wurde auf Zusatz von Weinsäure bis zur stark sauren Reaction ein künstlicher Pflanzensaft hergestellt. Von diesem wurden je 50 Grm. mit Magnesia resp. Kalkmilch zersetzt und gaben

a) mit Magnesia gekocht.

50 Grm. = 0,043084 Grm. N = 0,0862 Proc. N.
« « = 0,042895 « « = 0,0858 « «

b) mit Kalkmilch gekocht.

50 Grm. = 0,043084 Grm. N = 0,0862 Proc. N.
« « = 0,043084 « « = 0,0862 « «

Magnesia, sich Ammoniak-Magnesia-Phosphat bilden müsste, dass also das Mittel, welches er benutzt habe, um die Menge des Ammoniaks zu bestimmen, diesen Stoff unbestimmbar gemacht habe." Zöller l. c. weist in einer Bemerkung zu dem angeführten Ausspruch Liebig's darauf hin, dass die betr. Ammoniak-Bestimmungsmethode demnach auch in Pflanzensäften unbrauchbare Resultate geben müsse.

Durch Magnesia wurde auch hier ebensoviel Ammoniak ausgetrieben wie durch Kalkmilch.

Zur weiteren Controle wurde zu Versuch III. reines saures weinsaures Ammon, zu IV. neutrales weinsaures Ammon, beides unter Zusatz von phosphorsaurem Natron verwandt.

Versuch III. Reines saures weinsaures Ammon mit Magnesia gekocht.

0,8360 Grm. und 3 Grm. phosphors. Natron = 0,0704873 N = 8,43 Proc.
berechnet nach der Zusammensetzung 8,38 «

Versuch IV. Neutrales weinsaures Ammon.

a) unter Zusatz von 5 Grm. phosphors. Natron mit Magnesia gekocht.

0,3270 Grm. = 0,048352 Grm. N = 14,78 Proc. N.

b) ohne Phosphorsäure-Zusatz mit Kalkmilch gekocht.

0,3390 Grm. = 0,050421 Grm. N. = 14,87 Proc. N.

In allen Versuchen gab also die Methode des Austreibens mit Magnesia bei Gegenwart von Phosphaten dieselben Resultate, wie berechnet oder nach anderen Methoden bestimmt war.

Es ist daher anzunehmen, dass sich ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia bei den vorstehenden Versuchen entweder nicht gebildet hatte oder, falls dieses geschehen, durch Einwirkung der überschüssigen Magnesia vollständig unter Austreibung des Ammoniaks zersetzt war, und es blieb noch übrig zu untersuchen, wie sich ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia gegen Magnesia allein verhielte. Zu dem Zweck wurde frisch gefällte, lufttrockene, phosphorsaure Ammon-Magnesia mit Wasser aufgeschlämmt und a) mit Magnesia allein, b) zur Controle nach dem Lösen in Salzsäure mit Kalkmilch gekocht.

a) 0,6265 Grm. Substanz = 0,035369 Grm. N = 5,68 Proc.
b) 0,6643 « « = 0,037627 « « = 5,66 «
nach der Zusammensetzung berechnet = 5,71 «

Als der Ammon-Magnesia-Phosphat-Niederschlag unaufgeschlämmt in compacten Stücken mit Magnesia gekocht wurde, resultirte gleichfalls sehr annähernd die gesammte Ammoniakmenge.

0,6425 Grm. Subst. = 0,035181 Grm. N = 5,48 Proc.
berechnet = 5,71 «
ausgestrieben durch Kalkmilch nach b = 5,66 «

Frisch gefällte phosphors. Ammon-Magnesia mit ihrem Krystallwasser wird also von Magnesia allein leicht und vollständig zersetzt.

Dagegen zeigte sich eine solche Verbindung, welche übrigens aus verhältnissmässig sehr grossen Krystallen bestand und längere Zeit bei 100° C. getrocknet war, resistenter gegen gebrannte Magnesia. Es wurden nämlich durch Kochen mit Magnesia nur ausgetrieben 0,68 resp. 0,98 Proc. N, während die Verbindung nach anderweitigen Bestimmungen 8,1 Proc. N enthielt.

Soweit die betr. Control-Versuche; ich glaube nach dem Resultat derselben zu dem Schluss berechtigt zu sein, dass die Methode auch bei Gegenwart von Phosphaten zuverlässige Resultate liefert.

Landw. Versuchs-Station Weende-Göttingen.

Bestimmung des Phosphor- und Schwefel-Gehaltes in Eisen.

Von

K. Meineke.

Zur Bestimmung des Phosphor- und Schwefel-Gehaltes in Eisen werden, so viel mir bekannt ist, auf den meisten Eisenwerken die von Fresenius und von Lippert beschriebenen Methoden befolgt. So genaue Resultate dieselben nun auch geben, sind sie doch mit Umständlichkeiten verbunden, welche das Bestreben der technischen Chemiker, an ihre Stelle einfachere Methoden zu setzen, rechtfertigen. Unter den in dieser Richtung veröffentlichten Vorschlägen hebe ich besonders die Arbeit von Gintl*) hervor, welche mir Veranlassung war, auf dem von ihm angezeigten Wege fortzuschreiten.

Gintl gibt zu seiner Methode, welche auf Zersetzung des Eisens durch Eisenchlorid, unter unveränderter Zurücklassung der Verbindungen des Eisens mit Schwefel, Phosphor und auch Silicium, beruht, bezüglich der Schwefelbestimmung sehr gute analytische Belege. Ich erhielt gleichfalls ein günstiges Resultat, als ich nach ihm den Phosphorgehalt eines Roheisens bestimmte und statt 0,1087 darin 0,105% fand. Bei Ausführung der Analyse stiess ich jedoch auf die Schwierigkeit, dass sich eine grosse Menge basischer Eisensalze ausschied, welche die Filtration

*) Diese Zeitschrift Bd. 7, p. 427.

ungemein verlangsamten und durch Wiedereinführung von Eisen in die Operation einem Hauptzwecke: der Concentration des Phosphorgehaltes in einer geringen Eisenmenge, entgegenarbeiteten.

Diesen Uebelstand umgeht man nun leicht, wenn man das Eisenchlorid durch Kupferchlorid ersetzt. Liegt die Eisenprobe in Form feinen Pulvers, wie man es ohne Schwierigkeit in einem Diamantmörser erhält, oder zarter Bohrspäne vor, so erfolgt die Zersetzung durch eine mässig concentrirte Kupferchloridlösung bei gelinder Erwärmung in kurzer Zeit: bei Anwendung von 5 Gramm Eisen genügten mir meist $1-1^1/_2$ Stunden. Nach vorsichtigem Abgiessen der Eisenlösung lässt sich das ausgeschiedene Kupfer durch erneuten Zusatz von Kupferchlorid unter Ueberführung in Kupferchlorür, welches durch beigefügtes Kochsalz in Lösung erhalten wird, ohne Mühe entfernen. Ich pflege die nunmehr tief braun gefärbte Lösung durch ein Asbestfilter von dem unlöslichen Rückstand zu trennen, wasche letzteren zuerst mit heisser Kochsalzlösung, später mit Wasser aus, spüle ihn mit dem Asbest in das Becherglas zurück, in welchem die erste Auflösung geschah, oxydire ihn auf nassem Wege mit starker Salpetersäure und chlorsaurem Kali, dampfe mit Salzsäure wiederholt zur Trockne und bestimme in der Lösung zuerst den Schwefel als schwefelsauren Baryt und in dem Filtrate von demselben, nach vorhergegangener Fällung von Eisenoxyd und Phosphorsäure mit Ammoniak und Wiederauflösung des Niederschlages in Salpetersäure, die Phosphorsäure durch Molybdänsäure-Lösung.

Handelt es sich um die Bestimmung nur von Schwefel oder nur von Phosphor, so lassen sich wesentliche Erleichterungen einführen.

Bestimmung von Schwefel.

Behandelt man Schwefeleisen mit einer, im Ueberschusse zugefügten, sauren Lösung von Kupferchlorid, so erfolgt zunächst die Umsetzung in Eisenchlorür und Schwefelkupfer. Letzteres wird wieder durch die noch überwiegende Menge vorhandenen Kupferchlorids zersetzt, indem sich unter Bildung von Kupferchlorür Schwefel abscheidet. *) Es ist hieraus ersichtlich, dass man bei der Bestimmung des Schwefels allein ohne Gefahr das

*) Ich weiss nicht, ob diese Reaction allgemein bekannt ist; ich überzeugte mich von dem Eintreten derselben, als ich Halbschwefelkupfer mit einer sauren Kupferchloridlösung behandelte: während die Farbe der Lösung bräunlich wurde, hatte sich in kurzer Zeit der sämmtliche Schwefel in gelben Flöckchen abgeschieden.

Eisen durch eine saure Kupferchloridlösung zersetzen kann, wenn man nur für einen Ueberschuss der letztern sorgt, so wie, dass man bei der weitern Zersetzung des ausgeschiedenen Kupfers das Kochsalz ersetzen und dadurch ein schnelleres Filtriren erreichen kann.

Als analytische Belege führe ich folgende Bestimmungen an: a sind die nach der beschriebenen Methode erzielten Resultate, während die Resultate b erhalten wurden, indem der Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt, in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen und in dem Schwefelsilber nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Abdampfen mit Salzsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt wurde:

Weissstrahliges Eisen:	a. 0,118 Proc.	Stahl:	a. 0,060 Proc.
	b. 0,118 Proc.		b. 0,053 Proc.
Stahl:	a. 0,064 Proc.		
	b. 0,055 Proc.		
Stahl:	a. 0,060 Proc.	Stahl:	0,090 Proc.
	b. 0,052 Proc.		0,087 Proc.

Dass ich sub a fast stets ein höheres Resultat erhielt, als sub b, ist ein indirecter Beweis, wie leicht bei der alten Methode b ein geringer Antheil Schwefeleisen unzersetzt bleibt. Dafür erhielt ich auch direkte Bestätigung durch folgende Versuche: ein feingepulvertes Roheisen mit 0,188% Schwefel wurde zuerst während einer ganzen Nacht kalt, dann 4—5 Stunden bei Siedhitze mit Salzsäure digerirt, bis nicht die geringste Gasentwicklung mehr bemerkbar war: durch Schmelzen mit Salpeter und Soda konnte ich aus dem unlöslichen Rückstande, trotz der langen Behandlung mit Salzsäure, noch 0,043% Schwefel extrahiren. Ein ähnlicher Schluss ist aus den vergleichenden Analysen zu ziehen, welche Gintl im citirten Aufsatze veröffentlicht; auch seine Resultate sind höher als die nach der Schwefelwasserstoff-Methode erhaltenen.

Bestimmung des Phosphors.

Wenn es bei der Schwefelbestimmung wünschenswerth erschien, das ausgeschiedene Kupfer möglichst zu entfernen, um die Fällung des schwefelsauren Baryts nicht durch Gegenwart zu vieler Metallsalze zu beeinträchtigen, so kann man hiervon Abstand nehmen, wenn es sich nur um die Phosphorbestimmung handelt. In diesem Falle behandle ich den einige Male ausgewaschenen unlöslichen Rückstand und das gefällte Kupfer mit den angeführten, energisch wirkenden Oxydationsmitteln, dampfe mit Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nehme mit Wasser

wieder auf und fälle mit Ammoniak. Es findet sich immer noch so viel Eisenoxyd vor, dass alle Phosphorsäure in den Niederschlag übergeht. In der Lösung desselben in Salpetersäure kann nun die Phosphorsäure direct mit Hülfe von Molybdänsäure-Lösung bestimmt werden.

Als Belege mögen die folgenden vergleichenden Analysen dienen: a) Resultate nach der beschriebenen Methode, b) Resultate, welche erhalten wurden durch Auflösen des Eisens in Salzsäure und chlorsaurem Kali *), partielle Reduction des Eisenoxyds durch schweflige Säure, Fällen des noch vorhandenen Eisenoxyds nebst Phosphorsäure nach Spiller's Methode durch kohlensaures Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in Salzsäure, Trockendampfen zur Entfernung der Kieselsäure, Aufnehmen mit Salpetersäure und Wasser und Fällen der filtrirten Lösung durch Molybdänsäure:

Graues Eisen:	a. 0,083 Proc.		Graues Eisen:	a, 0,111 Proc.	
	b. 0,083 Proc.			b. 0,108 Proc.	
Melirtes Eisen:	a. 0,265 Proc.				
	b. 0,278 Proc.				
Weisses Eisen:	a. 0,501 Proc.		Weisses Eisen:	a. 0,433 Proc.	
	b. 0,481 Proc.			b. 0,433 Proc.	

Gintl führt in dem citirten Aufsatze an, dass auch die Bestimmung des Silicium-Gehaltes nach seiner Methode ausführbar sei, wenn es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankomme. Ob dem bei Anwendung von Eisenchlorid so ist, habe ich nicht untersucht, dagegen wiederholt gefunden, dass bei Zersetzung des Eisens durch Kupferchlorid ein grosser Theil des Siliciums in Lösung geht: so erhielt ich in einem Falle 1,011 Proc. statt 1,276 Proc., und in einem anderen sogar nur 0,829 Proc. statt 1,994 Proc. Silicium.

Bei der beschriebenen Methode der Phosphorbestimmung lässt sich Kupferchlorid nicht durch schwefelsaures Kupferoxyd ersetzen. Durch dieses Salz wird merkwürdiger Weise ein bedeutender Theil des Phosphorgehaltes in Phosphorsäure und in Lösung abgeführt. Von einem sehr phosphorreichen Eisen digerirte ich $2^1/_2$ Grammes mit einer Lösung von

---

*) Eggertz löst behufs der Schwefelbestimmung 5 Grm. Eisen in einer Lösung von 10 Grm. chlorsaurem Kali in 200 CC. Wasser unter allmälichem Zusatze von 60 CC. Salzsäure von 1,12 sp. Gew. bei Siedhitze. Berg- u. Hüttenmännische Zeitung, Jahrg. 1862, p. 88. Ich ziehe ebenfalls dieses Lösungsmittel der Salpeter-Salz-Säure vor, weil man dadurch das lästige Wegdampfen der Salpetersäure umgeht.

15 Grammes Kupfervitriol, in welcher eine geringe Menge freier Säure durch Zusatz von Ammoniak bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages abgestumpft war. In der nach erfolgter Zersetzung filtrirten Lösung schieden sich bald weisse Flöckchen aus, welche sich bei weiterer Untersuchung als phosphorsaures Eisenoxyd herausstellten, und im Ganzen einen Phosphorgehalt von 0,024 Proc. des angewandten Eisens ergaben. In dem Filtrate wurde, nachdem das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden worden, die Phosphorsäure in der üblichen Weise durch Molybdänsäure bestimmt und ergab: 1,563 Proc. Phosphor. Endlich wurde die im unzersetzten Rückstande enthaltene Phosphormenge = 0,729 Proc. bestimmt. Die Analyse ergab also im Ganzen 2,316 Proc. Phosphor, wovon 1,587 Proc. oder ca. $68^1/_2$ Proc. der Gesammt-Phosphormenge in Phosphorsäure übergeführt worden waren.

Braubach, im Juni 1871.

Ueber Hydrotimetrie und deutsche Härtegrade.

Von

E. Reichardt in Jena.

Vom Verf. mitgetheilt.

Bei der Wasserversorgung von Städten und Dörfern wird der Chemiker zu Rath gezogen, um die Brauchbarkeit des Wassers für die verschiedensten Zwecke festzustellen. Die von vielen Seiten verlangten Prüfungen des Wassers haben verschiedene literarische Arbeiten zu Tage gefördert, theils zu dem Zwecke der Methode der Untersuchung, theils zur Besprechung der Anforderungen an brauchbares Wasser überhaupt.

Für die Methode der Untersuchung veröffentlichten namentlich Kubel und Trommsdorff Arbeiten, wobei der letztere eine in Frankreich gegebene Methode einzuführen versucht, welche wesentlich auf die Anwendung der Seifenlösung als Fällungsmittel basirt ist. Nach meinen sehr zahlreichen Prüfungen dieser Methode kann ich mich nicht entschliessen, sie zu empfehlen, im Gegentheil möchte ich unsere übliche, deutsche, directe Bestimmungsweise beibehalten, so gern ich auch jetzt noch bereit bin, französische Fortschritte an- und aufzunehmen, da die Wissenschaft bekanntlich keine Grenzen kennt.

Bis jetzt wurde die Seifenlösung eigentlich nur zur Bestimmung der sog. Härte verwendet, wobei man die Gesammthärte von der bleibenden unterscheidet und die Differenz als temporäre bezeichnet; weil so gemeinsam Kalk und Talkerde gefällt werden, erspart man die eine Bestimmung, und weil die Methode rasch ausführbar, auch sehr viel Zeit. So empfehlenswerth es demnach sein mag, 2 hier einflussreiche und maassgebende Stoffe — Kalk- und Talkerde — auf ein Mal und sehr rasch zu ermitteln, so geht bis jetzt leider diese Bestimmungsweise auf Kosten der Genauigkeit, und ohne zu scrupulös zu sein und den kleinsten Mengen eine unangemessene Wichtigkeit beizulegen, darf man nur die Literatur über die Anwendung der Seifenlösung für diesen Zweck etwas näher betrachten, um das Mangelhafte zu erkennen.

Der Entdecker der Prüfung ist der Engländer Clark *); er nahm Sodatalgseife und bestimmte das Titre mit Chlorcalcium, fand jedoch, dass bei Steigerung der Härtegrade ungleiche Mengen der Seifenlösung zur Ausfällung von Kalk nothwendig seien und schwankte der Verbrauch für 1 Härtegrad zwischen 1,7—2,2 Cub.-Cent.

Campbell **) fand, dass schwefelsaure Magnesia sich wie Kalk gegen Seifenlösung verhalte, aber eine Mischung von Kalk und Talkerde etwas weniger davon verbrauche.

Faist ***) wendet Natronölseife an und Wilson †) gebraucht zum Titre Gypslösung, gibt auch zuerst eine Lösung von kohlensaurem Natron zu, dann erst diejenige der Natronölseife. Faist, Knaus's und Wilson widersprechen den Angaben von Campbell, dass ein Gemisch von Kalk und Talkerde weniger Seifenlösung verbrauche. 2 Cub.-Cent. Seifenlösung entsprechen 1 Grad Härte.

Wood ††) stellt Kaliölseife aus Bleipflaster und kohlensaurem Kali dar und gebraucht sie in der flüssiger bleibenden alcoholischen Lösung.

Endlich unternimmt Schneider †††) die sehr dankenswerthe Arbeit der Controle der Bestimmung der Härte mit Seifenlösung durch die Re-

---

*) Repert. of Patent Inventions for 1841; Jahresber. von Liebig & Kopp 1850, S. 608.

**) Jahresber. von Liebig & Kopp 1850, S. 610.

***) Desgl. 1852, S. 781.

†) Desgl. 1861, S. 817.

††) Jahresbericht der Technologie von R. Wagner 1863, S. 573.

†††) Wittstein's Vierteljahresschrift XIV, 258; Wagner's Jahresber. 1865, S. 564.

sultate der Gewichtsanalyse. Er bestätigt die Angaben Campbells vollkommen und gibt an: »dass die Prüfung mit titrirter Seifenlösung nur dann genaue Resultate liefere, wenn in den Wassern neben Kalk nur sehr kleine Mengen Magnesia enthalten sind und der Kalkgehalt selbst ein mässiger ist, in allen anderen Fällen wird der Härtegrad geringer gefunden, als er ist.« Die von Schneider erwiesenen Differenzen steigen mit der Zunahme der Härte des Wassers und der Magnesia, so dass bei 36,42 Th. Kalk und 7,63 Th. Talkerde pro 100,000 Th. Wasser, = 47,00 berechneten Härtegraden, durch Seifenlösung nur 35,69 Grade gefunden wurden, — Differenz = 11,41; bei 8,86 Th. Kalk und 2,26 Th. Talkerde = 12,02 berechneten Härtegraden, wurden durch Seife titrirt 8,80, Differenz = 3,22 u. s. w.

Kubel *) nimmt Kaliölseife, aus Bleipflaster dargestellt, und Chlorbaryumlösung zur Feststellung des Titres, liefert jedoch eine Scala zum Gebrauche, welche auf die Verschiedenheiten Rücksicht nimmt, die bei stärkerer Härte in dem Verbrauche an Seifenlösung eintreten. Zwischen 0,5—2,0 Härtegraden entspricht 1 Cub.-Cent. Seifenlösung 0,25 Härtegrad, — bei 2,5—5 Graden 0,26, — bei 5,50—8,0 Graden 0,277 und bei 8,5—11,0 Graden gibt 1 Cub.-Cent. Seifenlösung 0,294 Härtegrade an. Bei einer grösseren Härte als 12 Grade sollen anstatt 100 Cub.-Cent. Wasser nur 10 angewendet werden, welche mit destillirtem Wasser bis zu 100 zu verdünnen sind.

H. Fleck **) prüft die Clark-Wilson'sche Methode von Neuem und gelangt dabei zu dem Resultate, »dass der Nichtchemiker und derjenige, welchem es um Erzielung schneller Erfolge zu thun ist, mit derselben wenig zuverlässige und maassgebende Resultate erlangen könne.« Nur durch Anstellung zahlreicher Versuche und unter Einhaltung ganz bestimmter Concentrationsgrade in der Seifenlösung ist der Sättigungspunkt, d. h. derjenige Grad, bei welchem ein wenigstens 5 Minuten bleibender Schaum die Oberfläche des zu prüfenden Wassers bedeckt, sicher festzustellen. Ausserdem bedingt, wie auch Péligot nachgewiesen hat, die Anwesenheit gelöster organischer Stoffe im Wasser ein früheres Eintreten bleibender Schaum-

*) W. Kubel, Anleitung zur Untersuchung von Wasser, Braunschweig 1866.

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 185, S. 226; Wagner's Jahresber. 1867, S. 529.

bildung und macht schon aus diesem Grunde die Methode wenig zuverlässig.«

Hierauf führt Fleck eine neue Verbesserung ein, indem er die Bestimmung nicht durch den trügerischen Schaum feststellt, sondern durch sehr genaue Prüfung mittelst gerötheter Lacmustinctur. Als Seifenflüssigkeit dient eine alkoholische Lösung von Marseiller Seife, reine Baumöl-Seife.

Fr. Schulze*) spricht sich in einer Abhandlung über das Weichmachen von Wasser aus: »Der Techniker, welcher in dergleichen Ermittelungen nicht recht geübt ist, thut wohl, wenn er desshalb die Hülfe eines erfahrenen Chemikers angeht« u. s. w.

Soweit die flüchtig zusammengelesene Literatur bis fast auf die neueste Zeit, wo 1869 H. Trommsdorff in einer Abhandlung über die Statistik des Wassers **) S. 29 die Hydrotimetrie nach Boutron und Boudet empfiehlt und in dem ihm zur Verfügung stehenden Chemikaliengeschäft die Sache nicht allein durch Schrift, sondern auch durch Handel mit den Apparaten und Flüssigkeiten vertritt. Ingenieur Grahn besprach endlich dieses Verfahren in der Hauptversammlung deutscher Gasfachmänner zu Hamburg und findet sich dieser Vortrag in dem Journ. f. Gasbeleuchtung 1870, S. 647.

Diese Hydrotimetrie dehnt nunmehr die Untersuchung mit Seifenlösung nicht allein auf die permanente und Gesammthärte aus, sondern benutzt sie auch zur Ermittelung der Schwefelsäure und des Chlors, und die Resultate werden sodann durch übliche Berechnung auf die Salze übertragen. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht durch Zusatz von einer titrirten Lösung von Barytsalz und Nachtitriren nach dem Abfiltriren des gefällten schwefelsauren Barytes, diejenige des Chlor's mit einer gleichfalls im Uebermaass zur Fällung benutzten titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyde. Zu letzterer Fällung bemerkt Trommsdorff, dass die directe Titrirung des Chlors mit Normalsilberlösung schneller ausgeführt werde und daher vorzuziehen sei.

Die, die Seifenlösung enthaltende, Burette ist der Hydrotimètre, dieselbe ist völlig gleich getheilt und rechnet nur die erste Marke nicht, wie Clarc, weil so viel Seifenlösung verbraucht wird, um die entsprechende Menge reinen, destillirten Wassers zum Schäumen zu bringen.

*) Wagner's Jahresbericht 1868, S. 601.

**) Erfurt 1869, (auch diese Zeitschr. 8. 332 u. 9. 157).

Die Titrirung der Härte mit Seifenlösung hat den grossen Vortheil der gleichzeitigen Bestimmung von Kalk und Talkerde, während die gewöhnliche Fällungsmethode mit oxalsaurem Ammoniak und nachfolgend durch phosphorsaures Natron mit Ammoniak zwei Fällungen, Abscheidungen und Wägungen veranlasst. Diese zu gewinnende Vereinfachung durch Titriranalyse gegenüber der Gewichtsanalyse besticht Jeden, der sich mit der Sache befasst, und nur der literarische Einblick lenkt zuerst auf das Unvollkommene der Methode hin.

Wie alle Titrirversuche, so verlangen auch diese, und zwar im verstärkten Maasse, Uebung und exacte Ausführung, wie es auch klar von Fleck, Schulze und Anderen ausgesprochen wird; allein die ersten Prüfungen von Campbell, sowie die neueren von Schneider weisen Täuschungen von so bedeutender Grösse nach, dass nur durch Controlanalyse der Sache beizukommen ist.

Veranlasst durch die zahlreichen Untersuchungen der Wasser im Grossherzogthum Weimar, war es mit meine erste Aufgabe, die Seifentitrirung zu prüfen, allein sehr bald überzeugte ich mich auf das Vollständigste, dass die Resultate, namentlich bei harten und talkerdereichen Wassern ganz bedeutend von der fast absolut genauen Gewichtsanalyse differiren, so dass ich, da es nur Bestätigungen der früheren Erfahrungen waren, gar kein Gewicht mehr darauf legte, und die Untersuchung nach dieser Methode ganz aufgab.

Ich will bemerken, dass ich die Versuche mit Lösungen der verschiedensten Seifen, Kaliseifen, Natronseifen u. s. w. ausführen liess, zu Hunderten zu zählen, um die nöthige Sicherheit und Gewandtheit, gewissermassen den Seherblick zu erlangen. Vergebens! Bei einiger Uebung war mit jeder Seifenlösung die gleiche Genauigkeit möglich, wiederholte Controlversuche überzeugten mich aber immer wieder, dass den Resultaten auch nicht mit einer nur annähernden Sicherheit zu trauen sei. Ich nahm dazu gewandte Analytiker, habe selbst sehr vielfältig mitgeprüft, aber das Resultat war kein anderes. Z. B. aus den Gewichtsanalysen berechnete Härte = 28,0, mit Seifenlösung titrirte 24,45; II, berechnet = 21,3, gef. = 22,78; III, berechn. = 22,57, gef. = 22,64; IV, berechn. = 25,1, gef. = 25,4; berechn. = 23,9, gef. = 23,0. Es sind dies nur wenige Beispiele und zwar zählen diese zu den gut stimmenden; da sie nur Bestätigungen des Bekannten waren, habe ich die Aufzeichnungen nicht aufbewahrt, jedoch hatte gleichzeitig mein College

H. Ludwig dieselben Untersuchungen angestellt und verwarf die Methode noch früher, als ich.

Es kann leicht möglich sein, dass es an unserer Geschicklichkeit oder Ungeschicklichkeit lag, keine übereinstimmenden Resultate zu erhalten; aber es könnten doch noch mehr so ungeschickte Personen die Untersuchung unternehmen und was wird dann aus den Ergebnissen, wenn diese bleibenden Fehler noch auf die Bestimmungen des Chlor's und der Schwefelsäure übertragen werden!

Die literarische Uebersicht erweist übrigens zweifellos die Mangelhaftigkeit der Methode. Fragen wir nun aber nach der üblichen, deutschen Bestimmungsweise von Kalk, Talkerde, Chlor und Schwefelsäure, so trägt dieselbe durch und durch die grösste Genauigkeit in sich, so genau, wie wir analytisch nur bestimmen können, und die Methoden sind ferner so einfach, dass sie wiederum nicht einfacher sein können, so dass auch ungeübtere Fachgenossen völlig genau arbeiten werden. Ob ich zur Bestimmung der Talkerde den Kalk erst abscheide, und dann die Talkerde titrire mit Seife, oder letztere als phosphorsaure Verbindung niederschlage und beide Niederschläge nach Gewicht bestimme, wird, namentlich mit der Genauigkeit verglichen, wohl nicht zu viel Arbeit sein. Selbst grosser Freund der Titrirmethoden, dürfen dieselben nur nicht auf Kosten der Genauigkeit gehen; im Gegentheil ist zu verlangen, dass sie erst dann eintreten, wenn sie gleich genaue oder genauere Resultate versprechen, als die Gewichtsanalyse, umgekehrt ist letztere vorzuziehen.

So lange die Titrirmethode mit Seifenlösung nicht genauere und namentlich sichere Resultate gibt, ist sie nicht zu empfehlen und besonders nicht auf weitere Untersuchungen zu übertragen. Kubel trägt wenigstens den anerkannten Ungenauigkeiten dieser Methode dadurch Rechnung, dass er eine auf Versuche gestützte, tabellarische Berechnung der verschiedenen Mengen Seifenlösung gibt, der Hydrotimètre nimmt darauf keine Rücksicht und muss also bei steigender Härte u. s. w. immer ungenauere Resultate ergeben, nach den exactesten Prüfungen anerkannter, deutscher Forscher zu urtheilen. —

Es bleibt noch übrig, auszusprechen, dass die Leichtigkeit der Ausführung die Methode gewissermassen entschuldigen möchte und dass letztere für die Technik am Ende genügend genaue Resultate ergäbe. Wer sich mit so annähernd genauen Bestimmungen begnügen mag, kann ja jede beliebige Methode wählen, das ist Gewissenssache, aber zu empfehlen ist das Verfahren gewiss nicht, namentlich wenn bei ungeübteren Händen

leicht noch viel grössere Irrungen eintreten können. Aber die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Bestimmung ist gar nicht so bedeutend, wie man denkt. Um nur einigermaassen sicher zu gehen, müssen jederzeit mehr wie eine Bestimmung der Härte vorgenommen werden, und die Fällung von Kalk und Talkerde ist doch leicht genug, beansprucht zwar etwas längere Zeit, aber sicher nicht mehr Arbeit; auch in dieser Beziehung ziehe ich die Gewichtsanalyse dem Titrirverfahren mit Seifenlösung vor.

Trommsdorff nimmt bei der Hydrotimetrie die in Frankreich üblichen Härtegrade an = 1 Th. kohlensaurer Kalk für 100,000 Th. Wasser, überträgt sie also auf hiesige Verhältnisse, und Grahn äussert S. 651 der früher citirten Besprechung darüber: »Wir möchten die Gelegenheit benützen, dringend anzurathen, bei unserer auf französischer Basis bevorstehenden Maasseinheit uns ausschliesslich zur Härtebestimmung der französischen Härtescala zu bedienen, da sie mit unseren Maassen und Gewichten besser übereinstimmt, als die englische, und sie jetzt schon bei weitem verbreiteter ist, als die deutsche Scala, welche keine andere Empfehlung, als dass sie etwas besonderes ist, haben dürfte.«

So rasch werden die Bemühungen von Bolley, Weltzien, Kubel, Schulze über Bord geworfen, dass Herr Grahn glaubt, genannte Herren hätten nur aus Eigensinn etwas Besonderes haben wollen; ich glaube nicht, dass es so gemeint war und doch ist der Sinn kein anderer.

Die Engländer haben ihre Härtegrade nach ihrer Gallone eingerichtet und dies ist ein Fehler, so gut, als wenn wir mit unserem bisherigen Pfunde oder dem früheren Apothekergewichte kommen wollten, da in der Wissenschaft mit Recht am ausgebreitetsten das französische Gewichts- und Maasssystem gilt. Wir Deutschen erkennen gerade an, dass in diesem Systeme ein Fortschritt liegt und nehmen es jetzt selbst für die bürgerlichen Verhältnisse an. Was hat aber damit die Härtebestimmung zu thun?

Die von England ausgehende Annahme des kohlensauren Kalkes als Einheit der Härtegrade ist dann erst auf das französische Gewichtssystem übertragen worden, aber wissenschaftlich aufgefasst eine völlig willkürliche, sowohl weil die Kohlensäure dieser Verbindung mit der sogenannten Härte gar nichts zu thun hat, wie auch besonders wegen der permanenten Härte, welche für die Technik so grosse Bedeutung besitzt. Letztere Härte beruht auf ganz anderen Salzen, als den kohlensauren, wie bekannt hauptsächlich auf dem schwefelsauren Kalk oder auf schwefelsauren Salzen,

auch Chloriden von Kalk und Talkerde. Mit ganz demselben Rechte, wie der kohlensaure Kalk könnte dann auch der schwefelsaure Kalk als Härteeinheit dienen. Weit richtiger ist daher die Annahme des Kalkes, Calciumoxydes, d. h. des sogen. Gesammtkalkes, da die gefundene Talkerde auf Kalk berechnet werden muss, denn auf diesem Kalk beruht die Härte thatsächlich, die temporäre, wie bleibende, und dies ist daher die der Sachlage allein entsprechende Auffassung, so dass diese Einheit derj. des kohlensauren Kalkes unbedingt vorgezogen werden muss als Ausdruck der Wirklichkeit. Ob die französischen Härtegrade verbreiteter angenommen sind, als diese deutschen, weiss ich nicht, hier in Deutschland sicher nicht, da in allen neueren, deutschen Arbeiten die Einheit des Kalkes, 1 Th. Kalk auf 100,000 Th. Wasser = 1 Grad sofort angenommen worden und allein zu empfehlen ist.

Bei der directen Bestimmung von Kalk und Talkerde multiplicirt man die gefundeue Menge der letzteren — MgO —, mit 1,4 und zählt das erhaltene Resultat zu der Kalkmenge, wodurch man dann die Härtegrade oder den Gesammtkalk erhält. *)

Passivität des Cadmiums.

Von

Dr. Schönn.

Nachdem ich vom Zinn nachgewiesen, dass dasselbe eine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 nicht zersetzt, wenn es mit Platin in Contact ist, während ohne diesen Contact energische Zersetzung stattfindet, (vergl. pharmac. Centralhalle 1871, Nr. 20) kann ich jetzt ähnliches vom Cadmium mittheilen. Nur muss man in diesem Falle eine noch concentrirtere Säure vom spec. Gew. 1,47 wählen. Diese wird vom Cadmium für sich energisch zersetzt, trotz ihrer starken Concentration. Bringt man das Cadmium jedoch im Contact mit einer genügenden Menge Platin in diese Säure, so bleiben Cadmium und Säure unverändert. Man umwickelt zu dem Zwecke das Cadmium entweder mit Platindraht oder Streifen von Platinblech, je nach der Menge des Cadmiums. Verdünnt man die Salpetersäure, so fängt bei einer gewissen Verdünnung die Zer-

*) Vergl. E. Reichardt, die Beurtheilung des Trinkwassers, Jena 1869.

setzung der Säure durch das Cadmium, trotz des Contacts mit Platin, an. Aus dem analogen Verhalten des Eisens und Zinns wird man wohl schliessen dürfen, dass Cadmium eine Säure, deren spec. Gew. um eine gewisse Grösse höher als 1,47 ist, nicht zersetzt. Dies vorausgesetzt, liesse sich Folgendes aufstellen: Für Eisen, Zinn, Cadmium existirt je eine obere Grenze der Concentration der Säure, über welche hinaus sie die Säure nicht zersetzen. Eine Salpetersäure von geringerer Concentration wird zersetzt. Der Contact mit einem entschieden negativen Elemente verhindert diese Zersetzung, so dass also der Contact das spec. Gewicht gleichsam um eine bestimmte Ziffer, das Aequivalent des Contacts, erhöht. Um dieses Aequivalent festzustellen, hat man von dem specifiischen Gewichte der Säure, die keine höhere als gerade die Concentration hat, bei der keine Zersetzung durch das betreffende Metall für sich stattfindet, das specif. Gewicht derjenigen schwächern Säure abzuziehen, die gerade soweit verdünnt ist, dass das Metall im Contact mit Platin eben anfängt sie zu zersetzen.

Stettin, den 8. Juni 1871.

Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak.

Vorläufige Mittheilung von

Heinr. Struve. *)

Gegenwärtig beschäftigt, meine bisherigen Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak zusammenzustellen, sehe ich leider ein, dass ich den Abschluss derselben noch nicht sobald, als es in meinem Wunsche lag, zu Stande bringen werde und deswegen halte ich es für gerechtfertigt, erst diese vorläufige Mittheilung zu veröffentlichen. Diese schliesst sich meiner Notiz **) über die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds in der Luft an und dient gleichsam als Erweiterung der dort aufgestellten Ansicht über die Beziehung des Ozons, Wasserstoffhyperoxyds und salpetrigsauren Ammoniaks zu einander.

---

*) Aus dem Bulletin der Kais. Russ. Acad. der Wissenschaften, vom Verf. mitgetheilt.

**) Diese Zeitschrift. 8. Jahrgang. 1869. S. 315.

Am 5. (17.) April vorigen Jahres theilte ich der caucasischen medicinischen Gesellschaft die Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds als beständigen Begleiters aller atmosphärischen Niederschläge mit.

Später erst durch briefliche Mittheilungen, dann durch verschiedene Journale erfuhr ich, dass dies Vorkommen des HO_2 schon früher im Jahre 1863 vom Prof. G. Meissner in Göttingen nachgewiesen war. Diese Thatsache war dem wissenschaftlichen Publikum aber durchaus unbekannt geblieben, da ja der Entdecker des Ozons dieselbe nicht kannte. Hierfür spricht am deutlichsten, dass die letzte Arbeit von Schönbein *) über das Vorkommen des HO_2 in der Atmosphäre handelte.

Unter solchen Umständen ist es zu entschuldigen, wenn ich hier in dem ersten, leider bisher nur zeitweiligen chemischen Laboratorium, das nach Asien hin vorgeschoben ist, in der Literatur im Rückstande war und mit einer Entdeckung vortrat, die schon anderwärts früher gemacht war. Ich gelangte zu derselben auf einem Umwege, durch Untersuchungen des Wassers des Kur in Bezug der Verunreinigungen, die er überhaupt mit sich führt und die er während des Laufes durch Tiflis aufnimmt.

Um bei dieser Arbeit — die überhaupt grosse Schwierigkeiten darbietet und zwar vorzüglich aus Mangel an rasch auszuführenden guten Bestimmungs-Methoden — einige eigenthümliche Erscheinungen erklären zu können, war ich veranlasst, die atmosphärischen Niederschläge mit in den Kreis meiner Beobachtungen hineinzuziehen. Bei der Untersuchung derselben trat mir die Entdeckung der beständigen Anwesenheit des HO_2 in allem Regenwasser und Schnee entgegen.

Vom 3. (15.) Januar bis zum 8. (20.) Mai 1869 konnte ich 15 Untersuchungen von atmosphärischen Niederschlägen ausführen und zwar 7 Mal Schnee und 8 Mal Regenwasser. In allen diesen Niederschlägen konnte augenblicklich die Gegenwart von salpetrigsaurem Ammoniak dargethan werden, während das gleichzeitige Auftreten des HO_2 erst am 13. (25.) Februar festgestellt und durch die folgenden 7 Untersuchungen immer wieder bestätigt werden konnte.

Diese Beobachtungen in der Natur und verschiedene Versuche im Laboratorium führten mich damals zum allgemeinen Schlusse, dass die Körper Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak in sehr naher Beziehung zu einander stehen.

*) Journ. f. prakt. Chemie. 1869. 106, S. 270.

Jetzt möchte ich mich über diese Beziehung noch bestimmter aussprechen, dass bei allen Verbrennungs-Erscheinungen in der atmosphärischen Luft sich immer diese 3 Körper bilden müssen.

Am schönsten und grossartigsten finden wir diese Erscheinung in der Atmosphäre selbst, wo unter dem Einfluss electrischer Entladungen, vielleicht auch von anderen Ursachen, Verbrennungs-Erscheinungen vor sich gehen, deren Resultate wir in der Luft selbst und in den atmosphärischen Niederschlägen nachweisen können.

Hieraus folgt dann auch sogleich, dass das beständige Auftreten von salpetrigsaurem Ammoniak in allen atmosphärischen Niederschlägen durchaus nicht nur als das Resultat einer terrestrischen Erscheinung der Verbrennung, Fäulniss und Verwesung aufgefasst werden darf.

Von Wichtigkeit war es aber, dieses Zusammenauftreten der 3 Körper bei Verbrennungen auf der Erde zu verfolgen. Hierzu müssen wir zuerst die Literatur befragen.

Th. v. Saussure war der Erste, der auf die Erscheinung aufmerksam machte, dass sich beim Verbrennen von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft neben Salpetersäure auch Ammoniak erzeuge. Saussure hielt das für Salpetersäure, was nach späteren Versuchen sich als salpetrige Säure herausstellte.

Im Jahre 1845 zeigte darauf Schönbein, dass bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, Fette u. s. w. eine oxydirende Materie entstehe, welche unter geeigneten Umständen die Indigolösung zu zerstören, aus Jodkalium Jod abzuscheiden und noch andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermöge. Was die fragliche Materie sei, ob salpetrige Säure oder etwas anderes, konnte damals Schönbein nicht entscheiden. Diese Thatsache blieb unerklärt bis zum Jahre 1861, wo Schönbein*) im weiteren Verfolge seiner wichtigen Arbeiten auch zu dieser Frage wieder zurückkehrte. Hier zeigte er dann, dass die langsame Verbrennung von Phosphor nicht ein einfacher Oxydationsprocess des Phosphors und gleichzeitige Bildung von Ozon, sondern eine viel complicirtere Erscheinung sei. Es bilden sich ausser Ozon nicht weniger als 6 verschiedene Verbindungen, nämlich phosphorige Säure, Phosphorsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd.

In demselben Jahre (1861) theilte Böttger**) auf der Versamm-

*) Journ. f. prakt. Chemie. 1861. 84, S. 221.
**) Journ. f. prakt. Chemie. 1862. 85, S. 396.

lung der deutschen Naturforscher zu Speyer mit, dass das beim Verbrennen von Wasserstoffgas entstehende, vollkommen neutrale Wasser die Eigenschaft besitzt, die schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung sofort unter Ausscheidung von Jod zu zersetzen und ebenso eine verdünnte angesäuerte Lösung von mangansaurem Kali zu reduciren. Böttger glaubte diese Eigenschaften des Wassers nicht vom Vorhandensein von Wasserstoffhyperoxyd abhängig machen zu dürfen.

Da in der Versammlung Schönbein zugegen war, so wurde er aufgefordert, seine Meinung zu sagen. Schönbein, Anfangs sich für Wasserstoffhyperoxyd aussprechend, führte einen Versuch aus und nach demselben entschied er sich für salpetrigsaures Ammoniak.

Böttger trat dieser Ansicht bei, indem er noch hinzufügte, dass nach neueren Untersuchungen sich das in der That merkwürdige Resultat herausgestellt hat, dass nicht bloss beim Verbrennen von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft, sondern überhaupt beim Verbrennungsprocess kohlenwasserstoffhaltiger organischer Stoffe neben Wasser und Kohlensäure jedesmal geringe Mengen von salpetrigsaurem Ammoniak auftreten.

Dieses Factum finden wir später von Schönbein*) durch eine Reihe interessanter Versuche bestätigt, welchen er noch die wichtige Thatsache hinzufügte, dass schon bei einfacher Verdampfung des Wassers in atmosphärischer Luft sich salpetrigsaures Ammoniak bilde.

Gegen diese Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas trat im folgenden Jahre G. Meissner**) auf. Er behauptete, dass, wenn man unter geeigneten Umständen die Verbrennung des Wasserstoffgases erfolgen lässt, man ein Wasser erhalte, das vollkommen neutral sei, und in dem die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd dargelegt werden könnte. Zu demselben Resultate kam er unter Anwendung einer Weingeist- oder Leuchtgas-Flamme.

Meissner führt keinen Versuch zum Nachweis von salpetrigsaurem Ammoniak an, was zur Entscheidung der Frage durchaus nöthig gewesen wäre. Es blieb hiernach unentschieden, und später ist diese Erscheinung nicht wieder in Erörterung gezogen worden, selbst Böttger hat sie nicht wieder aufgenommen.

Schiesslich erschien die Notiz von O. Loew***) aus New-York (December 1869) über die Erzeugung von Ozon bei lebhafter Verbrennung.

---

*) Journ. f. prakt. Chemie. 1862. 86, S. 131.

**) G. Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863, S. 283.

***) Zeitschrift für Chemie. 1870. 13. Jahrgang. N. F. VI. S. 65.

Loew stellte folgende allgemeine Schlüsse hin: 1) dass bei jeder Verbrennung der Sauerstoff zuerst in Ozon verwandelt wird; 2) dass mehr Ozon gebildet wird, als zur völligen Verbrennung nöthig ist; 3) dass dieses Plus an Ozon, das unter gewöhnlichen Umständen durch die hohe Temperatur der Flamme wieder zerstört wird, durch einen starken Strom kalter Luft unverändert aus der Flamme weggeführt werden kann.

Wir sehen aus dem Mitgetheilten, dass die Bildung der genannten 3 Körper bei verschiedenen Verbrennungs-Erscheinungen beobachtet worden ist, ihr Zusammenauftreten aber nur beim Phosphor bewiesen war.

Es ist deswegen jetzt meine Aufgabe, zur Bestätigung des oben aufgestellten allgemeinen Satzes bei verschiedenen Verbrennungs-Erscheinungen die stete Bildung der genannten 3 Körper nachzuweisen.

Am einfachsten ist dieses bei dem Verbrennen des Wasserstoffgases. Lässt man eine kleine Wasserstoffgasflamme unter einem lang ausgezogenen Trichter verbrennen, so findet durch die, durch die Flamme erzeugte, Wärme ein beständiger Luftzug aus der engen Oeffnung des Trichters statt. Die hier entweichende Luft ist stark ozonisirt, was sich augenblicklich durch die Geruchsorgane erkennen lässt. Hängt man in diesen Luftstrom einen feuchten Streifen Ozonpapier oder einen mit Guajactinctur benetzten Papierstreifen hinein, so zeigen diese rasch die characteristischen Reactionen des Ozons an.

Sammelt man die Wasserdämpfe, die sich im Verlauf der Verbrennung bilden und sich an den Wänden des Trichters niederschlagen, so reagiren dieselben vollkommen neutral. In diesem Wasser kann man augenblicklich die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaurem Ammoniak nachweisen und zwar durch ihr verschiedenes Verhalten zum Jodkalium. Dieser Versuch eignet sich in ausgezeichneter Weise zu Vorlesungen, da man durch denselben nicht nur die Bildung, sondern auch die Eigenschaften der genannten 3 Körper leicht demonstriren kann.

An Stelle der Wasserstoffgasflamme kann man auch eine Alkoholflamme nehmen. Die Erscheinungen bleiben dieselben, nur dass hier noch Kohlensäure auftritt und das Wasser immer eine schwach saure Reaction anzeigt.

Bei den meisten Verbrennungs-Erscheinungen wird das gleichzeitige Auftreten dieser 3 Körper nachzuweisen nicht möglich sein, indem Nebenerscheinungen und Umstände auftreten können, die, wenn auch nicht die Bildung derselben verhindern, so doch ihre augenblickliche Zersetzung

veranlassen. Zumal das Ozon und das Wasserstoffhperoxyd werden in vielen Fällen nur ephemere Erscheinungen bilden, während das salpetrigsaure Ammoniak, als ein Salz, sich leichter ferneren Zersetzungs-Einflüssen entzieht. Können wir deswegen bei irgend einer Verbrennung in der atmosphärischen Luft auch nur die Gegenwart dieses letzteren Körpers nachweisen, so berechtigt uns schon diese Thatsache zur Annahme einer gleichzeitigen Bildung der anderen beiden Körper. Dieses giebt uns dann auch den Schlüssel an die Hand, um den anderen Körpern fernerhin nachzuforschen, oder nur um uns von ihrem vorübergehenden Auftreten durch resultirende Wirkungen, die sich der Beobachtung nicht weiter entziehen, zu überzeugen.

Von besonderem Interesse war es, das Auftreten dieser 3 Körper in dem Verbrennungsprocess, den wir die Athmung der Thiere, der Menschen nennen, zu verfolgen.

Bei der Respiration tritt die atmosphärische Luft in die Lungen, verrichtet dort einen bestimmten Effect, eine Verbrennung, und wird dann wieder ausgeathmet. Wie sind nun in diesem Process die genannten 3 Körper nachzuweisen?

Eine Antwort finden wir zuerst in der physiologisch-chemischen Studie von Dr. A. Schmidt *) «Ueber das Ozon im Blute» und dann noch schlagender in der Thatsache, dass man im Speichel und noch besser in der ausgeathmeten Luft immer Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak nachweisen kann.

Der Versuch, um sich hiervon zu überzeugen, ist nicht schwer auszuführen.

Man hat nur nöthig, während einiger Augenblicke in ein grosses Becherglas, dessen Wände mit etwas Wasser befeuchtet sind, hineinzuathmen. Spült man später diese Flüssigkeit in einen Probircylinder hinein, so kann man in diesem Wasser mit Hülfe von Jodkaliumstärke und verdünnter Schwefelsäure sogleich die deutlichste Reaction auf salpetrige Säure erhalten, während die Gegenwart des Ammoniaks mit Hülfe der Nessler'schen Reaction augenblicklich dargelegt werden kann.

Aus verschiedenen qualitativen Versuchen glaube ich schon folgern zu können, dass die Bildung und Ausscheidung von salpetrigsaurem Ammoniak durch die Respiration am Morgen vor der Mahlzeit eine viel

*) Dr. A. Schmidt, Ueber Ozon im Blute. Dorpat 1862.

schwächere ist, als nach der Mahlzeit. Dieses steht auch im Einklange mit den Respirations-Erscheinungen überhaupt.

Die Thatsache der Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak bei der Respiration scheint mir neu zu sein, denn so viel ich hier nachschlagen und überhaupt in Erfahrung bringen konnte, ist sie bisher nicht beobachtet worden.

Nach dieser Mittheilung wäre dann dem Stickstoff der atmosphärischen Luft keine passive Rolle im Respirationsprocess zuzuschreiben. Dieses steht freilich im Widerspruch mit den Versuchen von Regnault und Reiset.

Gestützt auf das Vorkommen des salpetrigsauren Ammoniaks im Speichel müssen wir ein momentanes Vorhandensein desselben im Magensaft annehmen und können alsdann dieser Verbindung eine bestimmte Rolle in der Verdauung nicht absprechen. Der Magensaft besitzt fast immer eine saure Reaction. Bei Gegenwart einer Säure, ausser Kohlensäure, zersetzt sich das salpetrigsaure Ammoniak und demnach muss eine solche Zersetzung im Magensaft erfolgen. Die freie salpetrige Säure muss dann gleich als kräftiges Oxydationsmittel wirken und hierdurch verschiedene Substanzen des Mageninhaltes in einen solchen Zustand überführen, dass sie leicht resorbirt werden können.

Der directe Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds bei der Respiration ist mir bisher noch nicht gelungen und bleibt ferneren Versuchen überlassen. Nur glaube ich hier daran erinnern zu müssen, dass Schönbein schon das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds im Harn *) in einzelnen Fällen durch Reactions-Erscheinungen dargelegt hat. Diese Versuche verlangen aber eine neue Prüfung und Erweiterung.

Die Transspiration der Flüssigkeiten als Hilfsmittel für die Wissenschaft und Technik.

Von

J. Löwenthal.

Anfangs dieses Jahres studirte ich die Arbeit von Th. Graham: »Ueber die Beziehungen zwischen der Transspiration tropfbarer Flüssigkeiten und der chemischen Zusammensetzung **).«

*) Journ. f. prakt. Chemie. 1864. 92, S. 152.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 123. 90.

Diese Arbeit musste mir als Techniker auffallen, und meine ganze Aufmerksamkeit wendete sich derselben zu.

Es war unschwer zu ersehen, dass in dieser Arbeit eine ganze Reihe von neuen Mitteln zu qualitativen und quantitativen Bestimmungen vorlagen.

Die wenigen Versuche, welche ich angestellt, haben meine Voraussetzung auf's Vollkommenste bestätigt. Es soll nun keineswegs meine Aufgabe sein, dem chemischen Publikum eine vollständige und ausführliche Arbeit vorzulegen. Dazu sind schon die mir in Elberfeld zu Gebote stehenden Mittel nicht ausreichend und ausserdem wird meine Zeit zu andern Arbeiten fast ganz in Anspruch genommen. Der Zweck meiner Mittheilung ist vielmehr und hauptsächlich der, die Chemiker auf die grosse Bedeutung der Transspiration aufmerksam zu machen, indem es scheint, dass diese Arbeit, trotz dem Namen Graham, nicht die Beachtung gefunden hat, welche sie nach meiner Ueberzeugung finden muss. Graham sagt Seite 91: »Die von Poiseuille und andern Forschern gemachten Beobachtungen sind sehr zahlreich.« Ich erlaube mir hierzu die Bemerkung, dass ich von den Arbeiten der anderen Forscher nur wenig habe finden können. So geschieht im Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1847 und 1848 bei dem Referate über die Arbeit Poiseuille's nur noch einer 1817 ausgeführten Arbeit von Girard Erwähnung mit dem Zufügen, dass derselbe mit weit concentrirteren Lösungen gearbeitet habe als Poiseuille, und in dem vorzüglichen, 1863 erschienenen Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Buff, Kopp und Zamminer ist nur die Graham'sche Arbeit erwähnt.

Es ist nicht meine Aufgabe zu untersuchen, weshalb die Angabe Graham's auf Seite 108 a. a. O. über die unzweifelhafte und nahe Beziehung zwischen der Transspirabilität der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung von Seiten der Vertreter der wissenschaftlichen Chemie so wenig Beachtung gefunden hat, ich will hier nur constatiren, dass die analytische Chemie die Transspiration als Hilfsmittel bisher, so weit mir bekannt, nicht benutzt hat, — und doch scheint sie mir — wie ich oben schon andeutete — zu den verschiedensten analytischen Zwecken der Benutzung fähig zu sein.

Ich richtete mein Augenmerk zunächst auf die fetten Oele. Mit diesen hat weder Graham noch Poiseuille gearbeitet, ob Girard weiss ich nicht, da mir die Arbeit desselben aus dem Jahre 1817 nicht

zugänglich war. Ich dürfte somit diese Flüssigkeiten zuerst der Transspiration unterworfen haben. Ich erkannte sofort, dass dieselben zur Charakterisirung und Prüfung derselben von grossem Nutzen sein kann, denn ich fand, dass die meisten fetten Oele (und vielleicht ist diess bei allen der Fall) verschiedene Transspirationszeiten haben. — Auf die genaue Feststellung derselben musste ich verzichten und bleibt dieselbe solchen Chemikern überlassen, welche sich besser als es bei mir der Fall, die fetten Oele im Zustand völliger Reinheit verschaffen können. In der That wurde mir von sämmtlichen fetten Oelen, die ich mir zur Prüfung verschaffen konnte, nur das Olivenöl als rein garantirt.

Die ätherischen Oele habe ich auf ihre Transspiration noch nicht geprüft. Sehr vortheilhaft aber fand ich das Transspirationsverfahren zur Prüfung folgender Körper: Anilinöl, Milch, Bier, Obstwein, Traubenwein, Liqueure, Zucker und die Colloide Graham's. Die Aufmerksamkeit der analytischen Chemiker möchte ich auch noch auf die von Poiseuille gefundene Thatsache lenken, dass, wenn man Chlorkalium zu Wasser setzt, die Transspirationszeit mit steigender Salzmenge abnimmt, während bei Chlornatrium gerade das Umgekehrte stattfindet; es ist daher nicht unmöglich, dass dieses verschiedene Verhalten zur Prüfung von Kali- und Natronsalzen oder zur Charakterisirung bestimmter Gemenge von Kali- und Natronsalzen dienen kann. Um die Unterschiede etwas besser erkennen zu lassen, führe ich an, dass Poiseuille unter gleichen Umständen folgende Zahlen fand, für Chlorkaliumlösung von 1 Proc. 560,8, — von 10 Proc. 544,8; — für Chlornatriumlösung von 1 Proc. 569,4, — von 10 Proc. 640,3 Secunden.

Ich gehe nun zu meinen praktischen Erfahrungen in Betreff der Ausführung der Versuche über. Graham gibt an, der den Druck vermittelnde Windkessel solle gross sein. Diese nicht ganz bestimmte Angabe machte mir einige Unannehmlichkeiten. Ich glaubte nämlich anfangs eine Geräumigkeit von 500 CC. sei genügend; fand aber bald, dass dieselbe mindestens 1500 CC. betragen muss.

Zuerst wendete ich nur einen Hahn und ein Ausflussrohr an, dann aber liess ich den Apparat verändern und zwei anbringen, um gleichzeitig zwei vergleichende Versuche anstellen zu können, ohne von den Temperaturschwankungen beeinflusst zu sein. Ich stiess jedoch hierbei auf grosse Schwierigkeiten, so dass ich es bald wieder aufgab, zwei Röhren gleichzeitig anzulegen. Namentlich kostete es viele Arbeit, zwei absolut

übereinstimmende Röhren herzustellen. Zerbrach dann ein Capillarrohr, so war die Arbeit des Gleichstellens von Neuem vorzunehmen.

Darin fand ich keine Schwierigkeit, ein Zimmer den ganzen Tag über auf einer Temperatur zu erhalten und ich fand mich daher nicht veranlasst, so wie es Graham gethan, die Röhren in Wasser von bestimmter Temperatur zu stellen.

Da ich, wie bereits bemerkt, die fetten Oele zur Transspiration heranzog, konnte ich nicht, so wie es Graham gethan, ein und dasselbe Capillarrohr für alle Flüssigkeiten anwenden, denn die fetten Oele bedürfen viel weitere Röhren als Wasser. Aus Röhren, welche letzterem den Durchgang gestatten, fliesst kein Oel, während anderntheils Röhren, welche für Oel geeignet sind, das Wasser so schnell abfliessen lassen, dass eine genaue Zeitbestimmung nicht stattfinden kann.

Die Glasröhren, welche ich anwende, sind von sehr verschiedenem Inhalte, sie fassen 2,5—57,0 CC. Die kleinsten dienen zur Prüfung solcher Flüssigkeiten, von welchen nur wenig zur Verfügung steht. Ausser den Röhren mit einer Kugel, wende ich auch solche mit zwei Kugeln an. Letztere haben einen doppelten Zweck: sie gestatten erstens ohne Wechsel des Rohrs mit zwei verschiedenen Flüssigkeitsmengen zu operiren und verhüten zweitens — wenn man nur mit der unteren Kugel arbeitet — dass etwas von der aufgesogenen Flüssigkeit in die Saugpumpe geschleudert werden kann, was bei Anwendung eines Rohres mit einer Kugel dann geschehen kann, wenn die Spitze des Rohres während des Füllens vorübergehend nicht ganz in die Flüssigkeit eintaucht, so dass mit derselben Luft eingesogen wird.

Da ich im Glasblasen nicht bewandert bin und verschiedener Röhren bedurfte, so verwendete ich aus drei, durch Kautschukröhren *) verbun-

*) Ich gebrauche jetzt für ganz dünne Röhren mit Leinwand überzogene Kautschukschläuche, welche ich mir für meinen Zweck eigens habe anfertigen lassen; für alle übrigen Röhren aber solche Gummischläuche, wie sie für den Bunsen'schen Filtrirapparat angewandt werden, und zwar gewöhnlich diejenige Sorte, welche die engste Oeffnung hat, indem sich diese doch schon über ziemlich dicke Glasröhren ziehen lassen. Von letzterer Sorte sind auch die Schläuche F und G an dem später zu besprechenden Apparat. Beide Sorten von Schläuchen machen mir aber zuweilen Unannehmlichkeiten, namentlich beim Arbeiten mit Oel, denn beide sind innen rauh und geben zuweilen Theilchen ab. Wie ich höre, soll man aber das Bunsen'sche Gummirohr auf Bestellung auch innen ganz glatt erhalten können. Ein solches würde alsdann allen Anforderungen entsprechen.

denen, Theilen bestehende Glasröhren. An den Glasbehälter (die Glaskugel) legte ich ein Capillarrohr an, welches weiter war als zur Transspiration der betreffenden Flüssigkeit erforderlich, und verband dann das Glasrohr mit dem Kautschukschlauch G (siehe Fig. 1 auf Tafel III).

In dieser Weise liess sich das Einsaugen rasch bewerkstelligen; nun wurde die eigentliche Transspirations-Capillarröhre mittelst eines Kautschukschlauches mit der weiteren Capillarröhre verbunden, das nun aus drei Theilen bestehende Rohr an den Kautschukschlauch F angelegt und der Druckhahn E geöffnet.

Beim Füllen ging ich stets über die obere Marke n hinaus, notirte den Stand der Secundenuhr, sobald der Flüssigkeitsstand bis zur oberen Marke gesunken war, und dann wieder, wenn derselbe die untere Marke erreicht hatte. Man thut gut, von Anfang die Tropfen zählen zu lassen, welche in 5 Secunden oder auch in einem längeren Zeitraum, etwa einer Minute, fallen. Wiederholt man diess von Zeit zu Zeit, so erkennt man sofort, ob etwa eine Unregelmässigkeit eingetreten ist. Tritt aber eine solche ein, so ist der Versuch werthlos und man braucht ihn alsdann nicht zu Ende zu führen. Würde man die Röhre fein graduiren lassen und von Zeit zu Zeit beobachten, ob je 0,5 oder 1,0 CC. in gleichen Zeiträumen abtröpfeln, so liesse sich auch in dieser Weise der gleiche Zweck erreichen.

Es ist ersichtlich, dass wenn zwei Flüssigkeiten bei 500 Secunden Transspirationszeit 40 Secunden differiren, dieselben bei 1000 Secunden 80 differiren müssen. Nun kann es in der technischen Praxis vorkommen, dass man die 80 Secunden Differenz den 40 vorzieht, ungeachtet der Procentsatz derselbe bleibt. Um nun die Zeit zu verlängern, kann man vier verschiedene Wege einschlagen. Man kann nämlich: 1) bei gleich grossem Behälter einen niedrigeren Druck anwenden, (ich habe öfters bei $^1/_2$ Atmosphäre gearbeitet), — 2) bei gleichem Druck grössere Behälter benutzen, — 3) bei gleichem Druck und gleichem Behälter längere Capillarröhren in Gebrauch ziehen (weniger geeignet möchte es sein, engere Capillarröhren zu verwenden), — 4) bei niedrigerer Temperatur arbeiten. Es ist selbstverständlich, dass bei Flüssigkeiten von bedeutendem Unterschied in der Transspirationszeit umgekehrt auch die Operationszeit beliebig abgekürzt werden kann.

Für denjenigen, welcher viele Versuche nach einander zu machen hat, ist es vortheilhaft, eine Saugpumpe zu haben, welche mit der Druckpumpe nicht in Verbindung steht, weil dann gefüllt werden kann, wäh-

rend sich das eine Rohr entleert. Diess setzt nun voraus, entweder zwei gleiche Behälter nebst Saugröhren (weite Capillarröhren) oder zwei Reihen von Versuchen, wovon 1, 3, 5 u. s. w., sowie 2, 4, 6, 8 u. s. w. zusammengehen.

Weiter habe ich noch Folgendes zu bemerken. Ricinusöl hat für sich eine sehr bedeutende Transspirationszeit, ungefähr die zwölffache des Rüböls, wird es aber mit diesem gemischt, so verkürzt sich seine Transspirationszeit sehr bedeutend und zwar um so bedeutender, je mehr ihm Rüböl zugemischt wird. Das gleiche Verhalten fand ich bei Rüböl und Baumöl, wenn diese Oele mit Benzin oder Anilin gemischt wurden.*)

Transspiration und Diffusion.

Die Transspiration scheint in einigem Zusammenhange mit der Diffusion zu stehen, wenigstens habe ich ein ungefähres Verhältniss zwischen Chlorkalium und Chlornatrium, sowie zwischen letzterem Salz und Rohrzucker gefunden.

Graham fand die Diffusion von KCl zu NaCl = 1 : 0,7, ich fand die Transspiration wie 1 : 0,732, Graham fand ferner die Diffusion von letzterem Salz zu Zucker wie 2,33 : 7, ich habe die Transspirationszeit wie 2,33 : 5,83 gefunden. Dagegen hat Graham die schwefelsaure Magnesia dem Rohrzucker in Betreff der Diffusion gleichgestellt, während ich bei letzterem die doppelte Transspirationszeit fand wie bei dem Magnesia-Sulfat. Erwähnen muss ich noch, dass ich sämmtliche vier Lösungen (NaCl, KCl, $MgO.SO_3$ und Rohrzucker) als 20⁰ Lösungen angewandt habe. Weitere Vergleichungen der Diffusion und der Transspiration wären gewiss zu wünschen.

Beschreibung des von mir benutzten Apparates.

Ich lasse jetzt die Beschreibung des Apparates folgen, dessen ich mich bei meinen Versuchen bedient habe.

*) Poiseuille und Graham haben das Wasser als Maass für die Transspiration aufgestellt, — für Oel ist diess aber nicht anwendbar. Es ist nun fraglich, welchen Körper man bei fetten Oelen als Maassstab der Vergleichung wählen soll. Ich prüfte hierzu eine reine Glycerinlösung von 20⁰ B., fand sie aber nicht geeignet, da eine solche noch immer eine viel zu kurze Transspirationszeit hat. — Die von mir bei Prüfung vieler fetten Oele gefundenen Transspirationszeiten habe ich absichtlich nicht beigefügt, da ich, wie schon oben bemerkt, für die Reinheit der von mir verwandten Oele keine Bürgschaft hatte.

A auf Tafel III. Fig. 1 u. 2 ist der Luftkessel von circa 1500 CC. Inhalt, ein grösserer schadet nicht, kleiner aber darf der Luftkessel nicht sein. B ist ein Gummirohr, welches besonders gut in Fig. 2 zu sehen ist. Man erkennt daselbst auch, in welcher Weise es mit geglühtem Kupferdraht befestigt ist. C ist die Saug- und Druckpumpe, D das Manometer. E und H sind die Hähne an den Röhren F und M, die zu den Ausflussröhren führen, welche es also ermöglichen, den Luftdruck auf die zum Ausfliessen bestimmten Flüssigkeiten wirken zu lassen. Wie oben bereits erwähnt, bietet die gleichzeitige Verwendung beider Druckrohre Schwierigkeiten, und es kann daher auch der Hahn H mit dem Rohr M weggelassen werden.

L ist der Haupthahn, welcher immer offen stehen kann, während E und H nur beim Ausfliessen geöffnet werden. F und M sind Gummiröhren, an welche die Glasröhren angebracht werden, wenn sie ausfliessen sollen.

H und H sind Gummiringe, welche die Glasrohre an den Holzbrettchen J und J befestigen. Diese Brettchen haben Einschnitte, in welche die Glasröhren passen. — G ist das Gummirohr zum Füllen. Die Zeichnung stellt dasselbe im Zustand der Ruhe dar. Beim Gebrauche kann man den Gummiring H entfernen, die Glasröhre aus ihrer Rinne nehmen, so dass sie frei beweglich wird, und sie durch einen Gehülfen in die betreffende Flüssigkeit mit der Vorsicht eintauchen lassen, dass das Glasrohr immer ganz senkrecht steht, auf dass die eingesogene Flüssigkeit keine Luftblasen einschliesst. k ist ein dickes Brett, auf welchem die ganze Maschine befestigt ist. Von den Marken n und o im Glasrohr darf n nicht zu weit von, o nicht zu nahe an der Kugel sein, denn wenn o zu nahe an der Kugel ist, so erschwert diess das genaue Bestimmen der Zeit, n darf auf keinen Fall so hoch sein, dass die Marke von dem Gummiring H gedeckt wird, sie soll mindestens einen Zoll unter dem Kautschukringe sein. In P (Fig. 2) kann ein zur Messung der Temperatur der comprimirten Luft dienendes Thermometer eingesetzt werden.

Was das Lumen der Capillarröhren betrifft, so verweise ich bezüglich derer, welche zur Prüfung von leichter transspirirenden Flüssigkeiten dienen sollen, auf Graham's Abhandlung, für schwerer transspirirende Flüssigkeiten muss die geeignete innere Weite der Capillarröhren durch Versuche gefunden werden.

Herr Mechaniker Carl Groten in Elberfeld, welcher den Bergwerken Deutschlands so vortheilhaft bekannt ist, liefert den ganzen

Apparat mit allem Zubehör für achtzehn Thaler. Ich kann diesen Herrn auf's Beste empfehlen.

Einfluss einiger Ammonsalze auf die Fällung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon.

Von

Dr. J. König.

Im zweiten Heft dieser Zeitschrift (1871, pag. 133) theilen R. Fresenius, C. Neubauer und E. Luck in einer Abhandlung »Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger« eine Methode mit, wonach sich die Menge der sog. zurückgegangenen Phosphorsäure in den Phosphorit-Superphosphaten bestimmen lässt. Auch ich habe mich mit letzterem Gegenstande beschäftigt und bemerke, dass ich die dort mitgetheilten Resultate im Wesentlichen bestätigen kann.*) Ich liess zu genanntem Zweck verschiedene Ammonsalze auf die praecipitirten phosphorsauren Salze von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk einwirken. Dabei stellte sich heraus, dass oxalsaures und citronensaures Ammon nicht nur die Phosphorsäure des 3-basisch phosphorsauren Kalks, sondern auch praecipitirtes phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde in Lösung bringen. — Letztere Reaction hat wohl ihren Grund in der Bildung von löslichen Doppelsalzen.

Anfänglich hatte ich das oxalsaure Ammon in bedeutendem Ueberschuss angewendet, nämlich auf etwa 0,2 — 0,3 Grm. Phosphorsäure 10 Grm. Salz. Nach $^1/_2$stündigem Kochen war sämmtliche Phosphorsäure von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk **) in Lösung gegangen. Als ich sodann zu den Lösungen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure molybdänsaures Ammon und zwar in hinreichender Menge zufügte, entstand jedoch kein Niederschlag, selbst nicht beim Erwärmen bis zum Kochen. Wurden die phosphorsauren Salze in Salpetersäure gleichzeitig mit 10 Grm. oxalsaurem Ammon gelöst, so wurde ebenfalls die Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon nicht niedergeschlagen.

---

*) Das Ergebniss meiner Untersuchung wird in den Annalen d. Landw. zur Veröffentlichung gelangen.

**) Der Rückstand von oxalsaurem Kalk zeigte nur noch Spuren von Phosphorsäure.

In ähnlicher Weise verhielt sich citronensaures Ammon. — Dasselbe war erhalten durch Neutralisiren einer alkoholischen Citronensäure-Lösung mit Ammoniak. — Von einer concentrirten Superphosphat-Lösung wurden 10 CC. einmal ohne, dann mit Zusatz von 25 CC. und 100 CC. einer Lösung von neutralem citronensaurem Ammon von 1,085 spec. Gewicht versetzt, und die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt. In letzterer Probe, welche mit den anderen während der Nacht auf dem warmen Deckel des Dampfapparats gestanden hatte, wurde ebenfalls kein Niederschlag beobachtet. Beim Erwärmen bis zum Kochen wurde jedoch die Phosphorsäure niedergeschlagen und erhalten:

Ohne Zusatz	mit Zusatz von	
	25 CC.	100 CC. citronensauren Ammon,
0,2558 Grm.	0,2557 Grm.	0,2478 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

Dieses gab mir Veranlassung, den Einfluss der einzelnen Ammonsalze auf die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode festzustellen, zumal in der Arbeit von R. Fresenius (diese Zeitschrift 1864, Seite 446) nur der Salmiak in dieser Hinsicht Berücksichtigung gefunden hat.

Sämmtliche Proben wurden ganz gleichmässig behandelt und alle von R. Fresenius in obiger Abhandlung (und diese Zeitschrift 1867, S. 403) angegebenen Cautelen beobachtet. Das Resultat ergibt sich aus folgenden Zahlen:

Angew. 10 CC. einer Superphosphat-Lösung.	Zusatz von	Erhalten an pyrophosphorsaurer Magnesia.
«	0	0,2558 Grm.
«	1 Grm. Salmiak	0,2560 «
«	5 « «	0,2555 «
«	10 « «	0,2553 «
«	1 « essigsaures Ammon . .	0,2555 «
«	5 « « « . .	0,2560 «
«	10 « « « . .	0,2553 «
«	1 « schwefelsaures Ammon .	0,2558 «
«	5 « « « .	0,2555 «
«	10 « « « .	0,2555 «
«	10 « salpetersaures Ammon *)	0,2551 «
«	a. 1 Grm. oxalsaures Ammon . .	0,2555 «
«	5 « « « . .	0,1995 «
«	b. 1 « « « . .	0,2560 «
«	5 « « « . .	0,1870 «

In der Probe, welche 10 Grm. oxalsaures Ammon erhalten hatte und gleichmässig mit den übrigen behandelt war, entstand wiederum kein Niederschlag. Auf weiteren Zusatz von 100 CC. der Molybdänsäure-Lösung — es waren überall 200 CC. derselben zugesetzt — trat zwar ein Niederschlag ein, derselbe gab aber nur 0,0925 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

Ammonsalze können daher, wenn sie in grosser Menge vorhanden sind, die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure mehr oder minder beeinträchtigen. Am Nachtheiligsten wirken in dieser Hinsicht oxalsaures und citronensaures Ammon. Bei einem Ueberschuss an diesen Salzen wird die Phosphorsäure entweder gar nicht oder nur theilweise durch Molybdänsäure niedergeschlagen.

Bemerkungen zu Fresenius' Verfahren zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den bei Phosphorsäure-Bestimmungen erfallenden Lösungen.

Von

F. Muck.

Fresenius theilt in dieser Zeitschrift (Jahrgang 1871 p. 204) seine von ihm befolgte Methode der Wiedergewinnung der Molybdänsäure mit. Am Schlusse der Mittheilung zieht Fresenius einen Vergleich zwischen seiner und der von mir (diese Zeitschrift Jahrg. 1869 p. 377) mitgetheilten Methode. Dieser Vergleich fällt zu Ungunsten meiner Methode aus, namentlich für den Fall «wenn die Rückstände von ziemlich verschiedener und unreiner Beschaffenheit sind, wie dies in Laboratorien, in welchen mehrere oder viele Chemiker arbeiten und eine Flasche sämmtliche Molybdänrückstände aufnimmt, meist der Fall ist.» Gerade für diesen Fall aber nehme ich für meine Methode den Vorzug leichterer und bequemerer Ausführbarkeit in Anspruch, und dies um so mehr, als ich einen sehr ähnlichen Weg, wie den von Fresenius beschrittenen früher wohl versuchsweise eingeschlagen, aber um so eher wieder verlassen habe, als die von mir beschriebene Methode eben alle Inconvenienzen

*) (Zu pag. 306.) Die Phosphorsäure-Lösung wurde mit überschüssigem Ammon gefällt und bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure versetzt.

ausschliesst, die sich bei dem Fresenius'schen Verfahren nothwendig ergeben müssen. Diese Inconvenienzen aber sind (wie ich es a. a. O. zum Theil bereits angedeutet) namentlich: Lästiges Abdampfen grosser Flüssigkeitsmengen, Verjagen von Ammoniaksalzen und endlich gar das Ausziehen des schliesslich verbleibenden Rückstandes mit Ammoniak. Diese letztere Operation aber ist eine überaus lästige und zwar gerade dadurch, dass durch die Filtrate vom phosphormolybdänsaurem Ammon eine Masse von Salzen (zumal Eisen- und Kalksalzen) zugeführt werden, die dem Rückstand die möglichst ungünstige Beschaffenheit für die Ausziehung mittelst Ammons verleihen.

Ich mache geltend, dass bei meiner Methode nach der vorherigen sehr mühelosen Darstellung des gelben Niederschlages mit alleiniger Ausnahme der Fällung der Phosphorsäure und der Beseitigung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia keine Operation nothwendig wird, die man nicht auch bei der Darstellung der Molybdänlösung mittelst reiner Molybdänsäure vorzunehmen hätte.

Ich glaube um so weniger, dass das vorstehend Gesagte nothwendig zu einer weiteren Discussion führen muss, als für den Grad der Brauchbarkeit der einen oder anderen Methode die grössere Aufnahme zu sprechen hat, deren sich eine der beiden in den Laboratorien zu erfreuen haben wird.

Chemisches Laboratorium der westfäl. Berggewerkschafts-Kasse zu Bochum im July 1871.

Ueber das gelbe und rothe Arsenikglas.

Von

Dr. **Max Buchner** in Graz.

Diese beiden Producte der Arsenikhütten, welche einen ziemlich wichtigen Handelsartikel bilden, unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich nur durch ihre lebhafte Färbung von der arsenigen Säure. Das gelbe Arsenikglas steht in dichtem Zustande mit Ausnahme des Perlmutterglanzes und der verschiedenen Structurverhältnisse dem natürlichen Auripigmente sehr nahe; im zerriebenen Zustande jedoch ist seine Färbung wenig intensiv. Ueber die Zusammensetzung dieser Hüttenproducte existiren sehr verschiedene Angaben, es wurden deshalb

von einer Reihe solcher Producte Schwefelbestimmungen und als Controlversuche auch directe Arsenikbestimmungen ausgeführt, die folgende Resultate lieferten.

A. Gelbes Arsenikglas, sehr durchscheinend und gestreift,
B. doppelt raffinirtes gelbes Arsenikglas, intensiv gefärbt, homogen,
C. gelbes Arsenikglas von minder intensiver Färbung,
D. rother Schwefel,
E. rother Arsenik,

(B bis E von Reichenstein in Schlesien.)

	A.	B.	C.	D.	E.
Schwefel:	2,50 Proc.	1,05 Proc.	1,34 Proc.	36,57 Proc.	34,97 Proc.
Dem Schwefel entsprechendes 3fach-Schwefelarsenik	6,40 Proc.	2,68 Proc.	3,43 Proc.		

und für D und E sind auf Zweifach-Schwefelarsenik berechnet 6,63 Proc. und 5,07 Proc. Schwefel im Ueberschusse vorhanden. Im gelben Arsenikglase ist übrigens nicht sämmtlicher Schwefel gebunden, eine kleine Quantität bleibt bei der Digestion mit Ammon zurück. Aus diesen Zahlen ergiebt sich nun, dass das gelbe Arsenikglas 93 bis 97 Proc. arsenige Säure enthält, daher nahezu dieselbe Löslichkeit besitzt, wie weisser Arsenik, also an giftiger Wirkung dem letzteren gewiss wenig nachsteht. Da in manchen Gegenden dieses Product häufig als Gift in verbrecherischer Absicht verwendet wird, so ist, da die Arbeiten von Boudet, Christison und Stöckhardt von einigen Toxikologen in Zweifel gezogen werden, die Bestätigung dieser Angaben auch für Gerichtsärzte nicht ohne Interesse.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Beiträge zur Braunsteinanalyse nach dem Fresenius-Will'schen Verfahren.

Von

Dr. E. Luck.

A. Einfluss eines Gehaltes von Eisenoxydul (oder metallischem Eisen) in dem zu analysirenden Braunsteine.

Der Einfluss, welchen ein Gehalt von Eisenoxydul in den Braunsteinen bei der Analyse derselben ausübt, ist schon öfters der Gegenstand von Controversen geworden, und man ist wohl allgemein darin einig, dass die verschiedenen Resultate, welche die Oxalsäuremethoden gegenüber der Eisen- oder der Bunsen'schen Methode liefern, in dem Gehalte der Braunsteine an FeO ihre Erklärung finden.

Teschemacher und Denham Smith hatten zwar die Ansicht ausgesprochen, dass in den Braunsteinen vorhandenes Eisenoxydul bei der Analysirung nach der Methode von Fresenius und Will von gar keinem Einflusse sei, und daher diese Methode alles vorhandene Manganhyperoxyd finden lasse, während wie allgemein, so auch von Jenen angenommen wird, dass vorhandenes Eisenoxydul bei der Eisen- oder Bunsen'schen Methode eine entsprechende Menge von MnO_2 in Anspruch nehme und daher diese Methoden einen geringeren Gehalt, aber den wirklichen Nutzeffect, lieferten.

Pattinson hat dagegen den Einwurf gemacht, dass auf die Fresenius-Will'sche Methode durch vorhandenes Eisenoxydul influirt würde, und gründet diesen Ausspruch auf einen Versuch, bei welchem ein Braunstein unter Zusatz von Eisenvitriol nach der Methode von Fresenius-Will analysirt wurde und wobei die gefundenen Procente von 63,36 (ursprünglicher Gehalt) auf 53,13 sich erniedrigt hatten, und die ganze Menge des zugesetzten Eisensalzes oxydirt worden sei.

Bei dem grossen Interesse, welches diese Thatsachen verdienen, erschien es gewiss nicht überflüssig diese Angaben zu prüfen, und es wurden zu diesem Behufe nachstehende Versuche ausgeführt.

Versuch Ia. 3,002 Grm. Braunstein nach dem normalen Verfahren von Fresenius und Will analysirt, gaben 2,321 Grm. CO_2.

Hieraus berechneter Gehalt: 76,42 Proc. MnO_2.

Versuch Ib. 3,1916 Grm. Braunstein mit 2,000 Grm. kryst. Eisenvitriol derselben Methode unterworfen, gaben 2,190 Grm. CO_2.

Hieraus berechneter Gehalt: 67,84 Proc. MnO_2.

Demnach sind bei Gegenwart von 2 Grm. Eisenvitriol 8,58 Proc. MnO_2 weniger gefunden worden. Dass der Grund dieser Thatsache auf einer Oxydation des FeO durch das MnO_2 beruht, braucht nicht erst gesagt zu werden. Dagegen ist es von Interesse, mit Hülfe der Rechnung darzuthun, in welcher Ausdehnung diese Oxydation geschah.

Die 8,58 Proc. betragende Differenz zwischen den gefundenen Gehalten, bezogen auf die genommenen 3,1916 Grm. Substanz, geben 0,2738 Grm. MnO_2 und diese oxydiren 1,749 Grm. Eisenvitriol. Da nun aber 2,000 Grm. zugesetzt worden waren, so folgt, dass 0,25 Grm. des Eisensalzes (demnach $^1/_8$) der Oxydation entgangen sind.

Versuch II. a) Der Braunstein lieferte bei normaler Analyse 68,14 Proc. MnO_2.

b) 4,220 Grm. Braunstein und 1,764 Grm. Eisenvitriol gaben 2,682 Grm. Kohlensäure.

Hieraus berechneter Gehalt: 62,83 Proc. MnO_2.

Demnach wurden weniger gefunden 68,14—62,83 = 5,31 Proc. MnO_2.

Verfolgen wir wie oben durch Rechnung den Betrag der stattgefundenen Oxydation des Eisensalzes, so finden wir, dass im Ganzen 1,642 Grm. desselben oxydirt wurden, dass daher 1,764—1,642 = 0,122 Grm. unoxydirt geblieben sind, was in runder Summe $^1/_{12}$ des Ganzen beträgt.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass:

1) die Angaben von Pattinson nur bis zu einem gewissen Grade richtig sind, indem zwar bei der Anwendung des Fresenius-Will-schen Verfahrens zur Analyse der Braunsteine ein Gehalt von Magneteisen oder einer anderen Eisenoxydulverbindung einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat ausübt, beziehungsweise einen erheblich geringeren Procentgehalt veranlasst, als er wirklich vorhanden ist, — dass aber bei obigen Versuchen, obwohl das Verhältniss zwischen Braunstein und Eisensalz ein analoges, wie bei dem Versuche von Pattinson war, das Eisensalz nicht vollständig oxydirt wurde, indem $^1/_8$—$^1/_{12}$ desselben un-

oxydirt zurückblieben und daher der Ausspruch von Pattinson »dass die Fresenius-Will'sche Methode auch bei eisenhaltigen Braunsteinen, gerade wie die Eisenmethode den wahren Wirkungswerth angebe«, unter diesen Umständen nicht wahr ist. Hätte man den Braunstein der Versuche I mit Zusatz von 2,00 Grm. Eisenvitriol nach der Eisen- oder Bunsen'schen Methode analysirt, so hätte man 66,42 Proc. MnO_2 finden müssen. Da nun aber die Oxalsäure-Methode 67,84 Proc. bei Versuch I b ergab, so folgt hieraus, dass 1,42 Proc. mehr gefunden wurden, als dem technischen Wirkungswerthe entspricht.

Derselbe Calcül für die Versuche II angewendet, ergibt einen Ueberschuss von 2,32 Proc. MnO_2, den die Oxalsäuremethode bei Gegenwart von FeO gegenüber den andern Methoden geliefert haben würde.

Während demnach bei der Analyse eisenoxydulhaltiger Braunsteine durch die Eisenmethode und andere Methoden, bei welchen immer zunächst auf den Braunstein Salzsäure einwirkt, genau der praktische Nutzwerth angezeigt wird, gehen die Resultate des Fresenius-Will'schen Verfahrens, bei einem Eisengehalt des Braunsteins, so weit über den Wirkungswerth hinaus, als dem Bruchtheil des unoxydirt gebliebenen FeO entspricht, und es erklären sich die allseitigen seitherigen Wahrnehmungen, sowie die Bemerkungen von E. Sherer*) über diesen Gegenstand vollkommen. Dass es jedoch möglich ist trotzdem, in Folge einer kleinen Aenderung, durch das Fresenius-Will'sche Verfahren richtige, mit den anderen Methoden übereinstimmende Resultate zu erhalten, werden die unten mitgetheilten Versuche zeigen.

2) Der Bruchtheil von nicht oxydirtem Eisenoxydul, und somit auch der gefundene Gehalt an MnO_2 hängen nicht allein von dem Verhältniss zwischen FeO und MnO_2 ab, sondern noch andere Faktoren, z. B. die Temperatur, der Säureüberschuss und die Energie der Zersetzung üben einen modificirenden Einfluss aus, in Folge dessen die analytischen Resultate bei einem Gehalte an FeO nicht nur nicht den wirklichen Wirkungswerth ausdrücken, sondern häufig genug nur mangelhafte Uebereinstimmung zeigen.

Es war demnach geboten, den Einfluss der Schnelligkeit der Zersetzung bei dem in Rede stehenden Verfahren, welche die Wirkung der Temperatur und eines grösseren Säureüberschusses zugleich involvirt, einem eingehenden Studium zu unterwerfen.

---

*) Diese Zeitschr. IX, pag. 513.

B. Einfluss der verschiedenen Schnelligkeit der Kohlensäureentwicklung.

Es ist von verschiedenen Chemikern eine rasche Entbindung der Kohlensäure bei dem Fresenius-Will'schen Verfahren als ein für die Richtigkeit und Genauigkeit der Resultate nicht störender Umstand betrachtet worden, indem dieselben der Ansicht sind, dass die in dem Kölbchen enthaltene und das Gasleitungsrohr benetzende Schwefelsäure, selbst bei sehr rascher Gasentwicklung hinreiche, um alles Wasser zurück zu halten, ja man hat sogar die Behauptung ausgesprochen, dass eine rasche Gasentwicklung zur vollständigen Zersetzung und somit zu einer richtigen Analyse geradezu nothwendig sei.

Obwohl nicht geleugnet werden kann, dass die Zersetzung bei rascher Gasentwicklung in einer gegebenen Zeit deshalb etwas vollständiger verläuft, weil unter diesen Umständen der unzersetzte Braunstein sich weniger leicht am Boden absetzt, so kann man doch erwarten, dass man schliesslich unter Beihülfe einer höheren Temperatur und eines genügenden Säureüberschusses doch, wie auch der Gang der Gasentwicklung gewesen sein möge, zur endlichen vollständigen Zersetzung des Braunsteins gelangen, und dass es für das Endresultat gleichgültig sein müsse, ob bei langsamer oder rascher Gasentwicklung gearbeitet werde. Andererseits kann man die Möglichkeit nicht leugnen, dass die wasserentziehende Kraft der Schwefelsäure bei einem allzuraschen Gang der Gasentwicklung nicht hinreichen könne, um die Kohlensäure vollständig zu trocknen, und so zu hohe Resultate erhalten werden.

Es wurden daher vergleichende Versuche bei schneller und langsamer Kohlensäureentwicklung angestellt. Bei langsamem Gang war die Gasentwicklung der Art, dass man die Blasen bequem zählen konnte, während bei schnellem Gange diess nicht mehr möglich war. Im Uebrigen wurde die Zersetzung gleich vollständig zu Ende geführt, d. h. unzersetzte Substanz war nicht mehr zu entdecken.

Versuch III. Der Braunstein gab bei langsamem Gang 70,66 und 70,83 Proc., im Mittel 70,74 Proc. MnO_2.

Derselbe Braunstein gab jedoch bei schnellem Gang 72,20 Proc. Demnach eine Differenz von 1,46 Proc. MnO_2. Der Unterschied dieser Zahlen ist auffallend und scheint allerdings dafür zu sprechen, da andere Gründe sich nicht darbieten, dass bei sehr schnellem Gang die Kohlensäure nicht vollständig getrocknet entweicht. Es war daher nothwendig,

das entweichende Wasser noch direct nachzuweisen, und es wurde deshalb ein weiterer Versuch in der Art ausgeführt, dass die Kohlensäure aus dem die Schwefelsäure enthaltenden Kölbchen in eine gewogene U-Röhre, die mit Schwefelsäure angefeuchtete Glasstücke enthielt, treten musste. Ausserdem wurde, um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit abzuhalten, noch eine Chlorcalciumröhre mit der U-Röhre verbunden.

Versuchsreihe IV.

1) Analysen bei langsamem Gang:

a) 3,136 Grm. Braunstein lieferten 1,960 Grm. CO_2.
Hieraus berechnet 61,79 Proc. MnO_2.

b) 3,869 Grm. Braunstein lieferten 2,414 Grm. CO_2.
Hieraus berechnet 61,68 Proc. MnO_2. Mittel 61,73 Proc. MnO_2.

2) Analyse bei schnellem Gang und vorgelegter U-Röhre.
Angewandte Subst. 4,0765 Grm.
Gewichtsverlust des Apparates 2,592 Grm.
Zunahme des U-Rohrs 0,007 Grm.

Demnach CO_2 = (2,592 — 0,007) = 2,585 Grm., entsprechend 62,69 Proc. MnO_2, gegen 61,73 Proc., welche bei langsamer Gasentwicklung erhalten waren. Diese Differenz von 0,96 Proc. war, da durch die vorgelegte U-Röhre das in dem raschen Gasstrome weggehende Wasser zurückgehalten und bei der Ausrechnung berücksichtigt worden war, unerklärt. Bei Prüfung der beiden, bei den Versuchen III und IV angewandten Braunsteine mittelst eines Magneten, fand sich nun, dass dieselben eisenhaltig waren, und um daher die vorliegende Frage zum entscheidenden Abschluss zu bringen, wurden die letzten Versuche mit sehr reinem, ganz eisenfreiem Pyrolusit, der meiner Mineraliensammlung entnommen wurde, wiederholt.

Versuchsreihe V.

a) bei langsamem Gang:
3,2275 Grm. Substanz gaben 3,050 Gr. CO_2, entsprechend 93,43 Proc. MnO_2.

b) bei sehr schnellem Gang:
Angewandte Substanz 2,9800 Grm.
Gewichtsverlust des Apparats 2,818 Grm.
Gewichtszunahme des U-Rohres 0,0065 Grm.

Demnach erhalten CO_2 (2,818—0,0065) = 2,8115 Grm., entsprechend 93,28 Proc. MnO_2
gegen 93,43 Proc., welche der Versuch a ergab.

Demnach findet bei reinen, eisenfreien Braunsteinen, sofern man die bei schneller Gasentwicklung fortgeführte kleine Wassermenge auffängt und in Rechnung bringt, — kein Unterschied zwischen langsamem und schnellem Gang statt.

Dass dieses Verhältniss bei Gegenwart von Eisenoxydul sich jedoch ändert, zeigt die nachfolgende Versuchsreihe.

Versuche VI. Der reine Pyrolusit der Versuche V wurde nun mit Zusatz von reinem Eisenvitriol der Analyse unterworfen und zwar wiederum bei langsamem und bei schnellem Gang. Die Resultate waren

a) bei langsamem Gang:
angewandte Substanz 2,712 Grm.,
zugesetzter Eisenvitriol 2,000 Grm.,
erhaltene Kohlensäure 2,318 Grm.
Hieraus berechnet 84,50 Proc. MnO_2.

b) bei sehr schnellem Gang:
angewandte Substanz 3,0585 Grm.,
zugesetzter Eisenvitriol 2,255 Grm.,
Gewichtsabnahme des Apparates 2,686 Grm.,
Gewichtszunahme des U-Rohrs 0,0047 Grm.

Demnach erhalten CO_2 (2,686—0,0047) = 2,6813 Grm.
Hieraus berechnetes MnO_2 = 86,73 Proc.

Die Versuche VI a und b zeigen nun auf's Deutlichste, dass bei der Analyse FeO-haltiger Braunsteine nach dem Verfahren von Fresenius und Will, eine sehr bedeutende Abweichung in den Resultaten eintritt, je nachdem die Analyse langsam oder schnell verläuft, eine Differenz, die bei der Versuchsreihe VI 2,23 Proc. MnO_2 beträgt. — Die Erklärung dieser Thatsachen kann nur darin liegen, dass bei langsamem Verlauf der Zersetzung, das FeO vollständiger auf Kosten des MnO_2 oxydirt wird, während bei schnellem Gange eine grössere Menge des FeO unoxydirt zurückbleibt; — bei dem Versuche VI a berechnet sich dieser unoxydirte Rest des Eisensalzes auf circa $^1/_4$, bei VI b auf etwa $^2/_5$ des zugesetzten Salzes.

Wäre bei VI a das zugesetzte Eisensalz vollständig oxydirt worden, oder wäre das Gemenge, welches einen eisenhaltigen Braunstein repräsentiren soll, der Eisen- oder der Bunsen'schen Methode unterworfen worden, so hätte man nur noch 81,89 Proc. und ebenso bei VI b 81,90 Proc. finden dürfen. Da aber bei langsamem Gang 84,50, bei schnellem 86,73 Proc. gefunden wurden, so ergibt sich im ersteren Falle ein

Ueberschuss von 2,61, im zweiten von 4,83 Proc. über den wahren Wirkungswerth, wie ihn andere Methoden geben, und ist es hieraus auf's Deutlichste ersichtlich, welcher bedeutende Fehler gemacht wird, wenn bei der Analyse eisenhaltiger Braunsteine die CO_2 Entwicklung zu rasch verläuft.

Es erklärt sich ferner aus diesen Versuchen die oben erwähnte irrthümliche Ansicht, darin bestehend, dass man glaubte, die Entwicklung der Kohlensäure möglichst schnell vorgehen lassen zu müssen. Die Beobachtung, dass man dann ein höheres Resultat erhält, ist bei eisenhaltigen Braunsteinen feststehend, aber sie beruht nicht auf einer vollkommeneren Zersetzung des Braunsteins, sondern auf einer unvollkommeneren Zersetzung zwischen FeO und MnO_2, in Folge deren eine relativ grössere Menge MnO_2 für die Einwirkung auf Oxalsäure übrig bleibt. Jedenfalls sind alle Braunsteine, bei welchen sich ein derartiges Verhalten zeigt, eisenhaltig, und es kommen derartige Braunsteine viel häufiger vor, als bisher vermuthet, sei es, dass dieselben das Fe in der Form von Oxydul oder in Form von metallischen Partikeln enthalten, welche sich beim Pochen von harten Braunsteinen von dem Eisenbeschlag der Stampfer loslösen.

Die Versuche V und VI geben aber auch Aufschluss über die oft unbegreifliche Nichtübereinstimmung bei der Analyse gewisser (eisenhaltiger) Braunsteine nach dem Fresenius-Will'schen Verfahren, eine Differenz, die oft über 1 Proc. geht. Eine Uebereinstimmung zweier Analysen kann in diesem Falle nur dann erwartet werden, wenn die Zersetzung völlig gleich schnell und unter gleichen Bedingungen bezüglich des Säureüberschusses und der Temperatur verläuft. Diese Forderung genau zu erfüllen, hat aber grosse praktische Schwierigkeiten. Im Allgemeinen wird dieser Forderung am ersten genügt, wenn der Process recht langsam verläuft, in welchem Falle sich das Resultat auch mehr dem wirklichen Nutzwerth nähert, dessen Kenntniss in der Technik doch nur allein von Interesse ist. Allein auch dann findet noch nach den Versuchen I, II, sowie VI a und VI b eine Abweichung von dem Nutzwerth, d. h. ein Ueberschuss von 1,5—2,6 Proc. MnO_2 statt.

Wenn daher die Fresenius-Will'sche Methode bei eisenhaltigen Braunsteinen unter sich und mit der Eisenmethode übereinstimmende Resultate geben soll, musste vor allen Dingen ein Mittel gefunden werden, um die Oxydation des Eisens durch das MnO_2 zu erleichtern und in gleicher Weise vollständig zu machen.

Von der bekannten Thatsache ausgehend, dass die Oxydation des FeO bei Gegenwart von Essigsäure viel rascher und energischer verläuft, schien es mir von Interesse, zu prüfen, in welcher Weise ein Zusatz von essigsaurem Natron bei der Braunsteinanalyse nach Fresenius und Will wirken würde.

C. Einfluss von Essigsäure.

Die Versuche wurden in ganz analoger Weise, wie bei VI ausgeführt, jedoch zu dem Braunstein in jedem Kölbchen 3—4 CC. Lösung von essigsaurem Natron (1 : 9) gesetzt.

Versuchsreihe VII.

a) ganz normale Analyse (ohne Eisensalz und essigs. Natron). 2,918 Grm. eisenfreier Pyrolusit gaben 2,744 Grm. Kohlensäure. Demnach Gehalt = 92,97 Proc. MnO_2.

b) Analyse mit Zusatz von Ammoneisensulfat und essigsaurem Natron bei langsamem Gang.

Angewandt 3,431 Grm. Pyrolusit,

$$2{,}8397 \text{ Grm. } \left.\begin{matrix}\text{FeO}\\ \text{AmO}\end{matrix}\right\} 2\,SO_3 + 6\,HO.$$

3—4 CC. Lösung von essigsaurem Natron.

Erhaltene Kohlensäure = 2,919 Grm.

Hieraus berechnet 84,12 Proc. MnO_2.

c) Analyse mit Zusatz einer b. proportionalen Menge von Ammoneisensulfat und essigsaurem Natron, bei sehr schnellem Gang und vorgelegter U-Röhre.

Angewandt Pyrolusit 3,4377 Grm.

$$\left.\begin{matrix}\text{FeO}\\ \text{AmO}\end{matrix}\right\} 2\,SO_3, 6HO \; 2{,}8450 \text{ Grm.}$$

Lösung von essigsaurem NaO 3—4 CC.

Gewichtsverlust des Apparates 2,929 Grm.

Zunahme der U-Röhre . . . 0,006 «

Demnach erhalten CO_2 = 2,923 Grm.

Hieraus berechneter Gehalt = 84,06 Proc. MnO_2.

Bei näherer Betrachtung dieser Resultate fällt zunächst eine fast vollkommene Uebereinstimmung zwischen VII b und VII c in's Auge. Ein Unterschied zwischen langsamem und schnellem Gang, der bei VI a und VI b bis zu 2,23 Proc. stieg, ist nicht mehr wahrnehmbar. — Aber eine ebenso günstige Wirkung übte die kleine Menge Essigsäure auch

auf die absolute Menge des oxydirten Eisens aus, indem dasselbe fast vollständig oxydirt wurde.

Aus den Daten von VII b berechnet sich nämlich die Menge des der Oxydation entgangenen Fe auf $^1/_{28}$, bei VII c auf $^1/_{32}$ des zugesetzten Eisensalzes.

Berechnet man ferner unter Annahme der vollständigen Oxydation des bei VII b zugesetzten Eisensalzes den sich noch durch die Analysen findenden Nutzeffekt, so beträgt dieser 83,79 Proc. MnO_2,
gefunden wurden bei VII b . . . . 84,12 « « .
Demnach mehr gefunden 0,32 Proc. MnO_2 bei langsamem Gang.

Ebenso berechnet sich aus den Daten von VII c, dass bei vollständiger Oxydation des Eisensalzes noch
gefunden hätten werden müssen . . . 83,79 Proc. MnO_2,
gefunden wurden dagegen . . . . . 84,06 « « .
Demnach mehr gefunden 0,27 Proc. MnO_2.

Während daher nach den Daten der früheren Versuchsreihen bei Gegenwart von Fe die Fresenius-Will'sche Methode gegen die Eisen- und Bunsen'sche Methode, eine je nach den Bedingungen der Analyse von 1—4 Proc. reichende Differenz, resp. Mehrgehalt gibt, ist diese Abweichung bei Zusatz einer geringen Menge $\bar{A}$ auf ein Minimum von 0,27—0,32 Proc. gefallen, und es leistet daher der Zusatz von etwas essigsaurem Natron ganz treffliche Dienste.

Die Bedeutsamkeit der Sache schien mir jedoch eine Bestätigung der Resultate von VII wünschenswerth zu machen. Es wurde daher eine andere Probe von einem Pyrolusit, der bei Zusatz von proportionalen Mengen Eisenvitriol bei langsamem Gang 84,50, bei schnellem Gang 86,73 Proc. MnO_2 gegeben hatte, nun bei verhältnissmässig gleichem Zusatz von Eisenvitriol und 3—4 CC. essigsaurem Natron analysirt und erhalten:

bei langsamem Gange 84,18 Proc. MnO_2,
bei schnellem Gange 84,30 « « ,

demnach auch hier eine fast vollständige Ausgleichung der früheren, durch die verschiedene Schnelligkeit der Zersetzung bedingten Differenzen.

Es blieb nun nur noch übrig sich darüber zu vergewissern, ob nicht bei Anwendung von essigsaurem Natron, durch die entweichende Kohlensäure namentlich zuletzt, Essigsäuredämpfe fortgeführt würden, und so die Richtigkeit der Resultate beeinflusst werden könne.

Es wurde zu diesem Zweck, bei einem besonderen Versuche, die entweichende Kohlensäure durch ein U-Röhrchen mit einigen Tropfen Wasser geleitet, und nach beendeter Zersetzung, ohne die Kohlensäure auszusaugen, das die Schwefelsäure enthaltende Kölbchen geöffnet und sogleich durch Riechen untersucht. Ein Geruch nach Essigsäure liess sich nicht wahrnehmen und Lackmuspapier wurde von dem vorgeschlagenen Wasser zwar sehr schwach geröthet, aber diese Reaction verschwand schnell beim Liegen an der Luft.

Es stellt sich demnach aus den eben besprochenen Gründen der Anwendung einer geringen Menge essigsauren Natrons kein Hinderniss entgegen. Schliesslich sei noch bemerkt, dass in dem Inhalte der Zersetzungskolben von VII b und c sich durch Reagentien noch eine sehr geringe Menge FeO nachweisen liess, ein Resultat, welches nur eine Bestätigung der Angaben über die Mengen von unoxydirtem FeO bei Versuch VII b und c bildet.

Trotz der überraschend günstigen Wirkung, welche bei den letzten Versuchen die kleine Menge von Essigsäure, die in 3 CC. essigsaurem Natron enthalten ist, ausübt, blieb noch eine kleine Differenz von 0,27 bis 0,32 Proc. MnO_2, welche über die theoretisch berechnete Menge gefunden wurde.

Es lag deshalb sehr nahe, zu prüfen, ob dieselbe durch einen vermehrten Zusatz von essigsaurem Natron nicht gänzlich beseitigt werden könne.

Es wurden demgemäss noch weitere Versuche in dieser Richtung vorgenommen und hierbei die doppelte Menge, d. h. circa 8 CC. essigsaures Natron zugesetzt.

Versuchsreihe VIII.

a) Ganz normale Analyse (ohne Eisenzusatz und essigsaures Natron).
2,8726 Grm. Pyrolusit gaben 2,702 Grm. Kohlensäure.
Hieraus berechneter Gehalt 92,98 Proc. MnO_2.

b) Analyse bei Zusatz von Ammoneisensulfat und essigsaurem Natron bei schnellem Gang und vorgelegter U-Röhre.
Angewandter Pyrolusit 2,9434 Grm.,
Ammoneisensulfat . . 2,000 Grm.,
Lösung von essigsaurem Natron 8 CC.
Gewichtsverlust des Apparates 2,558 Grm.,
Gewichtszunahme der U-Röhre 0,007 „ .
Demnach Kohlensäure 2,551 Grm.
Hieraus berechneter Gehalt 85,689 Proc. MnO_2.

c) Analyse bei Zusatz von Ammoneisensulfat und essigsaurem Natron bei langsamem Gang.

Angewandter Pyrolusit 2,9462 Grm.,
Ammoneisensulfat . . 2,000 Grm.,
Lösung von essigsaurem Natron 8 CC.
Erhaltene Kohlensäure 2,552 Grm.
Hieraus berechneter Gehalt 85,641 Proc. MnO_2.

Bei Annahme einer vollständigen Oxydation des Eisensalzes hätte gefunden werden müssen bei VIII b (schneller Gang) 85,526 Proc. MnO_2,
es wurden aber gefunden 85,689 « «
Differenz 0,163 Proc. MnO_2,

bei VIII c (langsamer Gang) hätten gefunden werden müssen
85,533 Proc. MnO_2,
gefunden wurden 85,641 « «
Differenz 0,108 Proc. MnO_2.

Man ersieht hieraus, dass durch Zusatz von 8 CC. essigsaurem Natron die Abweichungen vom wirklichen Nutzwerth schon auf und unter die gewöhnliche Fehlergrenze guter Analysen, selbst bei einem ausserordentlich grossen Betrag von vorhandenem Eisenoxydul, gesunken sind, und dass demnach in der Praxis die Anwendung von 6 — 8 CC. essigsaurem Natron umsomehr genügen wird, um Resultate zu erhalten, die mit denen anderer Methoden übereinstimmen, als wohl nicht anzunehmen ist, dass Braunsteine mit solch bedeutendem Eisenoxydulgehalt vorkommen, wie er bei den obigen Versuchen, absichtlich sehr gross, zugesetzt worden ist.

D. Einfluss der Temperatur und der Schwefelsäuremenge.

Da der Inhalt des Zersetzungskölbchens zuletzt durch das Uebersaugen der Schwefelsäure eine ziemlich hohe Temperatur erreicht, so war es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht unter diesen Umständen durch gleichzeitige Wirkung der freien Schwefelsäure und der Wärme eine Spaltung der Oxalsäure in Kohlenoxydgas und Kohlensäure und somit ein Fehler in der Analyse stattfinden könnte. Als Ausgangspunkt musste dabei die im Durchschnitt im maximo eintretende Temperaturerhöhung und das Verhältniss zwischen freier Schwefelsäure und Wasser, wie sich beide im Durchschnitt nach Beendigung der Analyse zeigen, — festgestellt werden.

Aus mehreren Versuchen ergab sich, dass die Temperatur bei normalen Analysen zuletzt nicht über 70 ° C. steigt, beziehungsweise zu

steigen braucht, und dass das Verhältniss zwischen Wasser und freier Schwefelsäure am Ende des Versuchs 1 : 1 in der Regel nicht überschreitet, sondern gewöhnlich noch etwas weniger freie Schwefelsäure als Wasser vorhanden ist.

Es wurden nun qualitative Versuche in der Art angestellt, dass zunächst Gemenge von Schwefelsäure und Wasser mit Oxalsäure in einem mit Gasleitungsröhren verbundenen Kölbchen auf verschiedene Temperaturen erwärmt und bei jeder Temperatur 10 Minuten erhalten wurden, während ein langsamer Strom von Luft, welche durch eine Natronkalkröhre von jeder Spur Kohlensäure befreit war, durch das, das Gemisch von Schwefelsäure, Wasser und Oxalsäure enthaltende, Kölbchen und dann durch ein zweites Kölbchen, welches klares Kalkwasser enthielt, geleitet wurde.

Das Kölbchen mit dem Kalkwasser war durch eine zweite Natronkalkröhre mit dem Aspirator verbunden. Die folgenden Versuche wurden von Herrn Heinzerling ausgeführt:

Versuch IX. Inhalt des Kölbchens: 1 Theil englische Schwefelsäure, 2 Theile Wasser und $^1/_{10}$ Theil Oxalsäure. Es zeigte sich:

bei 80— 82° C. keine Trübung des Kalkwassers,
« 90— 92° C. do.
« 100—102° C. sehr schwache Trübung,
« 109° C. (Siedepunkt) starke Trübung.

Versuch X. Inhalt des Kölbchens: 1 Theil englische Schwefelsäure, 1 Theil Wasser und $^1/_{10}$ Oxalsäure. Es zeigte sich:

bei 60— 62° C. keine Trübung des Kalkwassers,
« 70— 72° C. do.
« 80— 82° C. do.
« 90— 92° C. sehr schwache Trübung,
« 100—102° C. starke Trübung.

Um nun auch den gleichzeitigen Einfluss von schwefelsaurem Eisenoxyd und von schwefelsaurem Manganoxydul zu untersuchen, wurden weitere Versuche angestellt.

Versuch XI. Inhalt des Kölbchens: 1 Theil englische Schwefelsäure, 1 Theil Wasser, $^1/_{10}$ Theil Oxalsäure und $^2/_{10}$ Theile schwefelsaures Eisenoxyd. Es zeigte sich:

bei 70— 72° C. keine Trübung des Kalkwassers,
« 80— 82° C. do.
« 90— 92° C. schwache Trübung,
« 100—102° C. starke Trübung.

Versuch XII. Inhalt des Kölbchens: 1 Theil englische Schwefelsäure, 1 Theil Wasser, $^1/_{10}$ Theil Oxalsäure, $^2/_{10}$ Theile schwefelsaures Manganoxydul und $^2/_{10}$ Theile schwefelsaures Eisenoxyd. Es zeigte sich:

bei 70—72° C. keine Trübung des Kalkwassers,
« 80—82° C. starke Trübung,
« 90—92° C. noch stärkere Trübung.

Diese sämmtlichen Versuche wurden bei zerstreutem Tageslicht ausgeführt. Dieselben lehren uns, dass:

1) durch Einwirkung der Mischung von Schwefelsäure und Wasser, wie sie sich zuletzt in dem Zersetzungskölbchen des Fresenius-Will-schen Apparates finden (1 : 1), auf Oxalsäure bei der Temperatur, die in der Regel sich erzeugt, keine Kohlensäure-Entwickelung stattfinden kann;

2) dass aber auch bei vorhandenem schwefelsaurem Eisenoxyd eine derartige Fehlerquelle erst bei 90—100° C., also erst bei einer Temperatur, welche in dem Braunsteinkölbchen nicht stattfinden wird, eintreten kann;

3) dass aber bei Zusammenwirken von Schwefelsäure, Oxalsäure, Eisenoxyd und Manganoxydulsalz die Bildung einer kleinen Menge Kohlensäure bei 80—82° eintritt, und dass daher es allerdings dringend geboten ist, darauf zu achten, dass die Temperatur 70° C. in maximo nicht überschreitet. Diese Temperaturgrenze kann natürlich um so leichter eingehalten werden, je feiner der Braunstein zerrieben ist, und je weniger man die Analyse beeilt. Viel bedeutender jedoch ist die unter gewissen Verhältnissen eintretende Kohlensäurebildung, wenn gleichzeitig directes Sonnenlicht einwirkt. Es wurden bei dem

Versuche XIII.: 1 Theil englische Schwefelsäure, 1 Theil Wasser, $^1/_{10}$ Theil Oxalsäure, $^2/_{10}$ Theile schwefelsaures Eisenoxyd und $^2/_{10}$ Theile schwefelsaures Manganoxydul zusammen im directen Sonnenlichte behandelt und es zeigte sich schon

bei 70—72° C. eine sehr starke Trübung des Kalkwassers.

Diese Erscheinung erklärt sich durch die sehr schnelle Reduction, die oxalsaures Eisenoxyd durch den Einfluss des Lichtes erleidet. (Man hat sogar vorgeschlagen, diese Eigenschaft des oxalsauren Eisenoxyds zur Erzeugung positiv-photographischer Copien zu benutzen.)

Das Ergebniss des letzten Versuchs lässt es dringend nothwendig erscheinen, dass die Apparate während und nach der Analyse vor directem Sonnenlichte geschützt werden.

Zur Ueberführung des oxalsauren Kalks in zur Kalkbestimmung geeignete Verbindungen.

Von

Aug. Souchay.

Bekanntlich wird der Kalk bei Analysen meist als oxalsaurer Kalk gefällt. Ob man den so erhaltenen Niederschlag aber bei 100° trocknen, durch gelindes Erhitzen und eventuelles Behandeln mit kohlensaurem Ammon in kohlensauren Kalk überführen, durch andauerndes heftiges Glühen in Aetzkalk verwandeln oder aber nach Umwandlung in schwefelsauren Kalk wägen soll, darüber gehen die Ansichten auseinander.

Um zur Entscheidung dieser Fragen beizutragen, unternahm ich die folgenden Versuche.

Ich bediente mich zu denselben eines ganz reinen oxalsauren Kalks, der bei einer 100° C. nicht ganz erreichenden Temperatur getrocknet, dann vollkommen gleichförmig gemischt und in einem verschlossenen Proberohre aufbewahrt wurde.

I.

a. 1,3258 Grm. des genannten oxalsauren Kalks lieferten, bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet, 1,3176 Grm. oxalsauren Kalk von der Formel $2\,CaO, C_4\,O_6 + 2\,aq.$, entsprechend CaO 0,5054 Grm. oder . . . 38,12 Proc.

b. Durch langes Weissglühen im Platintiegel über dem Gasgebläse wurden erhalten 0,5045 Grm. CaO. Mit Wasser befeuchtet und wiederum andauernd über dem Gebläse geglüht, blieb das Gewicht constant. Die 0,5045 Grm. CaO entsprechen . . . . 38,05 Proc.

c. Der Rückstand von b wurde im Tiegel in verdünnter Salzsäure gelöst, reine etwas überschüssige Schwefelsäure zugefügt, sehr vorsichtig eingetrocknet und geglüht. Erhalten schwefelsaurer Kalk: 1,2250 Grm., entsprechend CaO 0,5044 oder . . . . 38,04 Proc.

II.

Bei dem zweiten Versuche richtete ich mein Hauptaugenmerk auf den Einfluss, den die Dauer und Art des Glühens ausübte.

a. 1,4645 Grm. des genannten oxalsauren Kalkes wurden erst über der einfachen Gaslampe, dann 10 Minuten lang

im bedeckten Platintiegel über dem Gasgebläse geglüht. Erhalten 0,5590 Grm. CaO. Nach weiterem, 10 Minuten fortgesetztem Glühen über dem Gebläse im dann und wann geöffneten Tiegel wurden erhalten 0,5584 Grm. Nach nochmals vorgenommenem, 10 Minuten lang fortgesetztem Glühen über dem Gebläse im ganz offenen Tiegel blieb das Gewicht constant. Die 0,5584 Grm. entsprechen . . . . 38,13 Proc.

b. Der in a erhaltene Aetzkalk wurde wie in I. in schwefelsauren Kalk übergeführt. Um jeden Verlust durch Spritzen zu vermeiden, stellte ich bei der Umwandlung des in verdünnter Salzsäure gelösten Kalks in schwefelsauren Kalk den die Substanz enthaltenden kleineren Tiegel in einen grösseren Platintiegel. Das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Kalks betrug 1,3545 Grm., entsprechend 0,5575 CaO oder . . . . 38,07 Proc.

III.

Da von verschiedenen Seiten Einwürfe gegen die Richtigkeit der Bestimmung des Kalks durch Ueberführung des oxalsauren Kalks in kohlensauren Kalk gemacht worden sind, so galt die dritte Versuchsreihe einer Vergleichung der Resultate, welche erhalten werden, wenn man den oxalsauren Kalk erst in kohlensauren Kalk, dann in Aetzkalk und schliesslich in schwefelsauren Kalk überführt.

a. 1,5749 Grm. des genannten oxalsauren Kalks wurden 20—25 Minuten lang in der Art gelinde erhitzt, dass der oxalsaure Kalk vollständig zersetzt, aber jedes deutliche Glühen des Tiegels vermieden wurde. Der erhaltene kohlensaure Kalk wog 1,0718 Grm., entsprechend 0,6002 Grm. CaO oder . . . . 38,11 Proc.

Nach weiter in derselben Art 10—15 Minuten hindurch fortgesetztem Erhitzen wog der Rückstand 1,0709 Grm., entsprechend 0,5997 CaO, nach weiterem 15 Minuten dauerndem gleichem Erhitzen wog er 1,0699 Grm., entsprechend 0,5991 Grm. CaO.

b. Dieses Gewicht veränderte sich nicht, als der Rückstand reichlich mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon befeuchtet und nach dem Eintrocknen 10 Minuten hindurch wie vorher erhitzt wurde. — Die

erhaltenen 1,0699 Grm. kohlensaurer Kalk, oder 0,5991 Grm. Aetzkalk entsprechen . . . . 38,04 Proc.

c. Um nun zu untersuchen, wie sich der so erhaltene kohlensaure Kalk beim Glühen verhalte, wurde der in b erhaltene Rückstand 10—15 Minuten lang bei theilweise bedecktem Tiegel der Hitze des Gasgebläses ausgesetzt. Erhalten: 0,6021 Grm. CaO. Nach weiterem gleichem Glühen im bedeckten Tiegel wog der Rückstand 0,6009 Grm. und nach weiterem, 15 Minuten lang fortgesetztem Glühen im offenen Tiegel eben so viel.

Die 0,6009 Grm. CaO entsprechen . . . . . 38,15 Proc.

d. Der in c erhaltene CaO wurde, wie früher beschrieben, in CaO, SO_3 übergeführt. Erhalten: 1,4562 Grm., entsprechend 0,5996 Grm. CaO oder . . . . . . 38,07 Proc.

IV.

Die 4. und 5. Versuchsreihe waren Wiederholungen der dritten.

a. 1,4153 Grm. des genannten oxalsauren Kalks lieferten 15—20 Minuten lang wie in III. erhitzt 0,9623 Grm. CaO, CO_2, entsprechend 0,5389 Grm. Aetzkalk oder . 38,08 Proc.

Der erhaltene kohlensaure Kalk wog, 15—20 Min. lang weiter in gleicher Weise erhitzt, 0,9613, gleich 0,5383 Grm. CaO.

b. Nach dem Behandeln mit kohlensaurem Ammon und 20 Minuten hindurch fortgesetztem gelindem Erhitzen wurden erhalten 0,9618 Grm. CaO, CO_2 oder 0,5386 Grm. CaO, entsprechend . . . . , . . . 38,06 Proc.

c. Der in b erhaltene kohlensaure Kalk, 15 Minut. lang im bedeckten Tiegel über dem Gebläse geglüht, lieferte 0,5418 Grm. Rückstand, nach weiterem, 10 Minuten lang fortgesetztem Glühen im theilweise bedeckten Tiegel 0,5401 Grm.; — nach weiterem, 10 Min. lang dauerndem Glühen im offenen Tiegel war das Gewicht constant geblieben.

Die erhaltenen 0,5401 Grm. CaO entsprechen . 38,16 Proc.

d. Durch Ueberführen des in c erhaltenen Rückstandes in schwefelsauren Kalk wurden erhalten 1,3077 Grm., entsprechend 0,5385 Grm. CaO oder . . . . . . 38,05 Proc.

V.

a. 1,4853 Grm. des oxalsauren Kalkes lieferten, 15 Min. lang wie oben beschrieben gelinde erhitzt 1,0097 Grm. kohlensauren Kalk, gleich 0,5654 Grm. CaO oder . . 38,07 Proc.

Nach nochmaligem, gleichem, 20 Minuten hindurch fortgesetztem Glühen wurden erhalten 1,0093 Grm. CaO,CO_2 gleich 0,5652 Grm. CaO.

b. Nach reichlichem Befeuchten mit kohlensaurem Ammon, und 15 Minuten hindurch fortgesetztem gelindem Erhitzen wog der kohlensaure Kalk 1,0098 Grm., entsprechend 0,5655 Grm. CaO oder . . . . 38,07 Proc.

c. Der Rückstand von b, 10 Minuten lang im bedeckten Tiegel über dem Gebläse geglüht, wog 0,5668 Grm., nach weiteren 10 Minuten (Tiegel theilweise bedeckt) 0,5658 Grm., nach weiteren 10 Minuten (Tiegel offen) eben so viel, entsprechend . . . . 38,09 Proc.

d. Der Rückstand von c, nach oben beschriebener Art in schwefelsauren Kalk verwandelt, wog 1,3728 Grm., entsprechend 0,5653 Grm. CaO oder . . . . 38,06 Proc.

Bemerkungen zu den Versuchen des Herrn Souchay.

Von

R. Fresenius.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche, welche Herr Souchay meiner Bitte entsprechend unternahm und mit grosser Geduld und ausserordentlicher Sorgfalt ausführte, bringen eine Frage zum Abschlusse, welche in neuerer Zeit vielfach Gegenstand der Discussion gewesen ist.

Ich stelle im Folgenden die Resultate übersichtlich zusammen und will dann einige Bemerkungen folgen lassen.

Es wurden gefunden in dem der Untersuchung unterworfenen oxalsauren Kalk:

	Procente Kalk
1. Durch Trocknen bei 100⁰ C. und Berechnung des Kalkes aus der Formel $2CaO,C_4O_6 + 2$ aq. (I a)	38,12
2. Durch directes stärkeres Glühen des oxalsauren Kalkes, zuletzt längere Zeit hindurch über dem Gasgebläse bis zu constantem Gewichte:	

	Proc. Kalk
In I. b	38,05
In II. a	38,13
Mittel	38,09

3. Durch regelrechtes Ueberführen in kohlensauren Kalk und nachfolgendes, längere Zeit hindurch fortgesetztes starkes Glühen über dem Gasgebläse bis zu constantem Gewichte:

In III. c	38,15
In IV. c	38,16
In V. c	38,09
Mittel von 2 u. 3	38,12

4. Durch 15—20 Minuten lang fortgesetztes vorsichtiges Erhitzen des oxalsauren Kalks nach der von mir in meiner Anl. zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., S. 201 gegebenen Vorschrift und Berechnen des Kalks aus dem erhaltenen kohlensauren Kalk:

In III. a	38,11
In IV. a	38,08
In V. a	38,07
Mittel	38,09

5. Durch Behandlung des nach 4 erhaltenen, oder auch noch längere Zeit bei einer dem gelindesten Glühen nahen Temperatur erhaltenen kohlensauren Kalks mit kohlensaurem Ammon, Abdampfen und etwa 15 Minuten lang fortgesetztes gelindes Erhitzen:

In III. b	38,04
In IV. b	38,06
In V. b	38,07
Mittel	38,06

6. Durch vorsichtiges Ueberführen des Aetzkalks in schwefelsauren Kalk:

In I. c	38,04
In II. b	38,07
In III. d	38,07
In IV. d	38,05
In V. d	38,06
Mittel	38,06

Aus dieser Zusammenstellung ergeben sich nun folgende Schlüsse:

1. Sämmtliche Methoden, richtig ausgeführt, geben Resultate, welche in ganz befriedigender Weise übereinstimmen, denn die grösste Differenz aller beträgt nur 0,12 Proc.

2. Vergleicht man die nach einer und derselben Methode erhaltenen Resultate, so findet sich als grösste Differenz:

bei den Bestimmungen als Aetzkalk	0,11 Proc.
bei den directen Bestimmungen als kohlensaurer Kalk	0,04 «
bei den durch kohlensaures Ammon vermittelten Bestimmungen als kohlensaurer Kalk	0,03 «
bei den Bestimmungen als schwefelsaurer Kalk .	0,03 «
bei den Mittelzahlen aller Bestimmungen als kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk	0,03 «

3. Es tritt somit klar und unzweideutig hervor, dass im Hinblick auf Genauigkeit der Resultate durch die jetzt so viel gerühmte Bestimmung des Kalks als Aetzkalk ein Fortschritt nicht herbeigeführt wird. Aber die Methode entspricht, weil sie weniger Aufmerksamkeit und Geduld erfordert, als die correcte Ueberführung des oxalsauren Kalks in kohlensauren oder schwefelsauren Kalk, der Art, wie namentlich jüngere Chemiker am liebsten arbeiten.

4. Der Grund, weshalb die Bestimmung des Kalks als Aetzkalk grössere Differenzen gibt, als die anderen Bestimmungsarten, ist theils darin zu suchen, dass die allerletzten Antheile Kohlensäure sich nur schwer von dem Kalk trennen, theils darin, dass bei dem lange fortgesetzten Glühen über dem Gebläse, welches nicht zu umgehen ist, das Gewicht des Platintiegels häufig etwas abnimmt. Die Vorsicht erheischt daher, dass man nach erlangtem constantem Gewicht des Kalk enthaltenden Tiegels das Tiegelgewicht jedesmal controlirt. Dem erstern Umstand ist auch die Tendenz zu etwas zu hohen Resultaten beizumessen, welche die Bestimmungen des Kalks als Aetzkalk leicht liefern, und welche noch etwas stärker hervortreten würde, wenn sie nicht durch die häufig unterlassene Controlirung der Abnahme des Platintiegel-Gewichtes ein wenig compensirt würde.

5. Als die Methode, welche am geschwindesten zum Ziele führt, muss die vorsichtig ausgeführte directe Ueberführung des oxalsauren Kalks in kohlensauren Kalk betrachtet werden; aber dass dieselbe Aufmerksamkeit erfordert, kann nicht geleugnet werden. Von welch' ge-

ringem Einfluss übrigens ein länger fortgesetztes Erhitzen ist, wenn es nur das rechte Maass nicht überschreitet, lehren die Versuche III. a, IV. a und V. a.

Quantitative Bestimmung des Einfach-Schwefelcalciums in Knochenkohle.

Von

C. Fahlberg.

Das Auftreten von mehr oder weniger Schwefelwasserstoff bei den Untersuchungen der Knochenkohle in dem Scheibler'schen Apparate veranlasste mich, die von Fresenius in dieser Zeitschrift **10**. 75 mitgetheilten Methode zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs neben Kohlensäure zur Bestimmung des Einfach-Schwefelmetalls in der Knochenkohle anzuwenden. Dass die Schwefelwasserstoff liefernde Verbindung in derselben ein Einfachschwefelmetall sei, zeigten mir mehrere Versuche, die ich zur Entscheidung dieser Frage anstellte. Zeugniss von dem häufigen Vorkommen von Schwefelmetall in der Knochenkohle liefert der unangenehme, an faule Eier erinnernde Geruch, den man so oft in den Gährräumen wahrnimmt, und der schwärzlich glänzende Ueberzug, mit welchem in diesen die feuchten Eisenrohre stets bekleidet werden.

Ich beeilte mich daher mit dem Apparate, welcher zu dem vorliegenden Zwecke vereinfacht wurde, eine Reihe von Versuchen anzustellen. Die ausserordentlich guten Resultate, welche ich erhielt und die ich unten mittheile, veranlassen mich, den Apparat und die Bestimmungsmethode den Fabrikanten zur Untersuchung der Knochenkohle auf Schwefelcalcium zu empfehlen.

In Betreff der Beschreibung des Apparates und der Darstellung des zur Absorption des Schwefelwasserstoffs dienenden Kupfervitriol-Bimssteines verweise ich auf die oben citirte Abhandlung, und bemerke nur, dass man bei Untersuchung von Knochenkohle, weil es sich um Bestimmung relativ geringer Schwefelwasserstoffmengen handelt, die Absorptionsröhren klein, dünn und leicht wählen muss, so dass ein gefülltes U-förmiges Röhrchen nicht mehr als etwa 20 Grm. wiegt. Sehr angenehm bei dem Verfahren ist der Umstand, dass man ganz beliebig grosse Mengen der zu untersuchenden Substanz anwenden kann, und dass die ein-

tretende und fortschreitende Schwärzung des Kupfervitriolbimssteins das Auftreten des Schwefelwasserstoffs und dessen Absorption augenfällig darthut.

Die Vereinfachung des Apparates, welche ich eintreten liess, bestand darin, dass ich die Natronkalkröhren zum Auffangen der Kohlensäure und die Apparate zum Befreien der eintretenden Luft von Kohlensäure, als für meinen Zweck entbehrlich, wegliess; denn die Kohlensäurebestimmung auf volumetrischem Wege leistet für die Praxis treffliche Dienste und ihre Genauigkeit kann durch Einschaltung einer Correctur für den mit entwickelten Schwefelwasserstoff noch gesteigert werden. Zwischen der letzten Chlorcalciumröhre und der zur Beobachtung des Luftstromes dienenden Flasche o (Taf. I in Heft 1 d. J.) brachte ich einen Quetschhahn an. Sobald sich in dem Kühler viel Wasser angesammelt hatte, welches anfangs jedenfalls Schwefelwasserstoff enthalten musste, schloss ich diesen Quetschhahn und den am Luftzuführungsrohr befindlichen und liess das Wasser aus dem Kühler in den Entwickelungskolben zurückfallen, um dann durch erneuertes Kochen den Schwefelwasserstoff den Absorptionsröhren zuzuführen. Natürlich muss, bevor man die Quetschhähne schliesst, die Gasflamme unter dem Kochkolben entfernt werden, weil sonst ein Ueberdruck im Apparate eintreten und die Entwickelungsflasche zerspringen würde. — Dass das Verfahren Anwendung finden kann zur Untersuchung der Knochenkohle vor und nach dem Glühen, um die Reduction des schwefelsauren Kalkes beobachten zu können, bedarf keiner weiteren Erwähnung, bemerken will ich nur noch, dass man mit Hülfe dieser Prüfung der Kohle die Ursache der Färbung der »grauen Brode« sehr leicht zu enträthseln im Stande sein wird; denn ihre Färbung hängt offenbar damit zusammen, dass sich das Schwefelcalcium etwas in Wasser löst und dann, einwirkend auf die Metallformen, unlösliche schwarze Schwefelmetalle erzeugt, welche den Broden ein graues Aussehen geben.

Die nachstehenden Untersuchungen stellte ich mit verschiedenen Arten Böhmischen Spodiums an, von denen drei Sorten »alte Kohle« und zwei »neue Kohle« waren.

A. Proben von alter Kohle.

Nr. 1.

a. Angewandt: 8,0243 Grm. Kohle

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres	0,0035 Grm.,
» » 2. »	0,0014 »
Summa	0,0049 Grm. HS

entsprechend CaS 0,0104 Grm. oder . . . . 0,129 Proc.

b. Angewandt: 12,2465 Grm. Kohle.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres 0,0052 Grm.
« « 2. « 0,0016 «
Summa 0,0068 Grm. H S,
entsprechend 0,0141 Grm. CaS oder . . . . 0,115 Proc.
Mittel 0,122 Proc.

Nr. 2.

a. Angewandt: 18,3354 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres 0,0042 Grm.,
« « 2. « 0,0018 «
Summa 0,0060 Grm. H S,
entsprechend CaS 0,0128 Grm. oder . . . . 0,069 Proc.

b. Angewandt: 16,7166 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres 0,0042 Grm.,
« « 2. « 0,0008 «
Summa 0,0050 Grm. H S,
entsprechend 0,0105 Grm. CaS oder . . . . 0,060 Proc.
Mittel 0,0645 Proc.

Nr. 3.

a. Angewandt: 11,5666 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres 0,0034 Grm.,
« « 2. « 0,0012 «
Summa 0,0046 Grm. H S,
entsprechend 0,0096 Grm. CaS oder . . . . 0,083 Proc.

b. Angewandt: 11,1720 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres 0,0037 Grm.,
« « 2. « 0,0006 «
Summa 0,0043 Grm. H S,
entsprechend 0,0099 Grm. CaS oder . . . . 0,080 Proc.
Mittel 0,0815 Proc.

B. Proben mit neuer Kohle.

Nr. 1.

a. Angewandt: 11,1520 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres 0,0054 Grm.,
« « 2. « 0,0018 «
Summa 0,0072 Grm. H S,
entsprechend 0,015 Grm. CaS oder . . . . 0,134 Proc.

b. Angewandt: 12,043 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres	0,0061 Grm.,	
« « 2. «	0,0016 «	
Summa	0,0077 Grm. HS,	
entsprechend 0,0162 Grm. CaS oder		0,134 Proc.
Mittel		0,134 Proc.

Nr. 2.

a. Angewandt: 14,1320 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres	0,0058 Grm.,	
« « 2. «	0,0007 «	
Summa	0,0065 Grm. HS,	
entsprechend 0,013 Grm. CaS oder		0,0919 Proc.

b. Angewandt: 14,6420 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres	0,0054 Grm.,	
« « 2. «	0,0008 «	
Summa	0,0062 Grm. HS,	
entsprechend 0,013 Grm. CaS oder		0,0880 Proc.
Mittel		0,0899 Proc.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Apparat zur Messung der Dichte von Gasen. A. De Negri*) hat an dem bekannten Bunsen'schen Apparat zur Messung der Dichte von Gasen durch Bestimmung ihrer Ausflussgeschwindigkeit aus engen Oeffnungen eine Modification angebracht, welche hauptsächlich den Zweck haben soll, die Zeit des Ausflusses genauer zu bestimmen und zugleich den Grad der Genauigkeit von der grösseren oder geringeren Geschicklichkeit des Experimentators ganz unabhängig zu machen. In Fig. 8 ist

*) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 913.

Fig. 8.

das »automatische Pneumodensimeter«, wie der Verf. seinen Apparat nennt, dargestellt.

Der Fuss der cylindrischen hölzernen Quecksilberwanne wird von drei Kupferdrähten durchsetzt, die mit Platinenden versehen sind. Der eine von ihnen e' setzt das Quecksilber mit der schwachen Säule g in Verbindung. In der Mitte der Wanne erhebt sich vertical eine Glasröhre, die den zweiten Draht h h' einschliesst, so dass er nur an seiner herausragenden Spitze h mit dem Quecksilber in Berührung kommen kann. Das untere Drittheil dieser Röhre ist von einer concentrischen Glasröhre umschlossen und in dem ringförmigen Raume zwischen beiden läuft der dritte Draht k k', der auch nur mit seinem Ende k herausragt. Die beiden Drähte führen andererseits zu den kleinen Electromagneten m und n, die mit der Säule g verbunden sind. Geht der Strom durch m, so wird der Anker p angezogen und eine Uhr, die Secunden und Zehntelsecunden anzeigt, in Bewegung gesetzt; kommt hingegen n zur Wirksamkeit, so wird der Gang der Uhr unterbrochen. Wenn bei einer Gasdichtebestimmung das Gas nach Oeffnung des Hahnes r aus o ausströmt, so beginnt die Uhr ihren Gang, sobald das Quecksilber bis k gestiegen ist, und dieselbe bleibt von selbst wieder stehen, sobald das Quecksilber die Höhe h erreicht hat. Als Beispiel für die Genauigkeit der mit dem Apparat zu erzielenden Resultate führt der Verf. an, dass er die Dampfdichte des Wasserstoffes 0,070 anstatt 0,069 gefunden habe.

Ueber die Gewichtsabnahme der Platintiegel in andauernder Glühhitze. F. Stolba*) führt die bekannte Thatsache, dass Platintiegel, namentlich wenn deren Oberfläche matt geworden ist, in andauernder Glühhitze an Gewicht verlieren, weniger, wie es gewöhnlich geschieht, auf

*) Polyt. Notizbl. Bd. 25, p. 365.

einen Gehalt des Platins an Osmium als auf die Bildung von Kohlenstoffplatin zurück, weil der Verlust unter günstigen Umständen, wenn der Tiegel besonders rauh sei, in zu beträchtlichem Grade auftrete und weil nach der Verbrennung der am Metall abgesetzten Kohle oder nach mechanischer Fortführung derselben durch die Flamme die innere Structur des Platins deutlich blosgelegt werde. Als der Verfasser einen Tiegel 12 Stunden lang in der farblosen Flamme des Bunsen'schen Brenners der grössten Hitze ausgesetzt hatte, fand sich eine Gewichtsabnahme von 0,016 Grm. und die äussere Oberfläche erschien wie geätzt und so schön krystallinisch wie Moirée metallique. Wenn der Gewichtsverlust auch theilweise durch die Gegenwart des Osmiums bedingt sei, so könne er doch nicht allein auf dessen Rechnung gesetzt werden, weil sonst der Osmiumgehalt der Platintiegel grösser erscheinen würde als der des rohen Platins.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure als Ammon. H. Hager*) hat eine Modification des von Fr. Schulze**) zuerst angegebenen, dann von A. V. Harcourt***) und von M. Siewert †) eingehender bearbeiteten Verfahrens, die Salpetersäure durch Einwirkung von Kalilauge bei gleichzeitiger Gegenwart von Zink und Eisen in Ammoniak umzusetzen und als solches zu bestimmen, in Betreff des Apparates und der Behandlung der Agentien einer Modification unterworfen. An den Apparaten von Harcourt und von Siewert macht der Verf. nämlich die Ausstellung, dass das Entwickelungsgefäss und der Apparat überhaupt zu gross seien, wodurch eine erhebliche Erschwerung der Ueberführung der ganzen gebildeten Ammoniakmenge in die vorgelegte titrirte Schwefelsäure bewirkt werde. Wässerige Lösung

---

*) Pharm. Centralh. Bd. 12, p. 17,

**) Chem. Centralbl. 1861, p. 833.

***) Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 14.

†) Anal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 125, p. 293. — Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 75 u. 84.

schäume beim Erhitzen sehr leicht, fülle den ganzen Entwickelungskolben mit Blasen an und steige sogar leicht über. Bei Anwendung weingeistiger Lösung, wie sie von Siewert vorgeschlagen werde, trete zwar kein Schäumen ein, allein es werde das Resultat unsicher, weil bei aller Sorgfalt in der Ausführung der Operation etwa $^1/_{10}$ der Ammoniakmenge, welche die Salpetersäure nach der Berechnung liefern müsse, zu wenig erhalten werde. Bei der Modification des Verfs. würden die erwähnten Umstände vermieden und vollkommen befriedigende Resultate erhalten.

Der in Fig. 9 abgebildete Apparat des Verf's. besteht aus einem Kölbchen a von 40, höchstens 50 CC. Capacität. Auf demselben ist ein Gasleitungsrohr und ein pipettenähnliches Reservoir aufgesetzt. Das Gasleitungsrohr hat in dem absteigenden Schenkel eine kugelige Erweiterung c, welche im Nothfalle 6 bis 10 CC. Flüssigkeit aufnehmen kann. Als Vorlage dient ein mit Korkstopfen geschlossenes Cylinderglas e von 40 bis 50 CC. Capacität, welches mit titrirter Schwefelsäure beschickt wird. Als Sicherheitsrohr dient der Apparat d, in welchen man so viel Säure einträgt, dass die von dem Trichter in die Kugel eintretende Rohröffnung gerade nur abgeschlossen ist. Das Reservoir b ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung der aus starkem Messingdraht bestehende Stiel eines aus Kork oder Kautschuk gebildeten Ventils für die Verengerung der Pipette hervorsteht. Das Reservoir fasst gegen 10 CC., und davon in der kugeligen Erweiterung die eine, in dem unteren cylindrischen Theile die andere Hälfte. Es wird mit 60procentigem Weingeist gefüllt. In den Entwickelungskolben bringt man 0,5 Grm. des salpetersauren Salzes mit fixer Alkalibasis oder der ein solches Salz enthaltenden, von Ammon freien oder vorher davon befreiten Substanz in Pulverform, sodann 2,5 bis 3 Grm. feine Eisenfeilspäne, 6 bis 7 Grm. Zinkstaub*) und zuletzt 8 Grm. trockenes, in

Fig. 9.

*) Enthält der Zinkstaub viel Oxyd, so kann man selbst 9 Grm. verwenden und auch das Alkali entsprechend vermehren.

kleine Stücke zerstossenes Aetzkali. Nachdem die Mischung durch Schütteln bewirkt ist, in die Vorlage ungef. 15 CC. mit Lackmus gefärbte Normalschwefelsäure gebracht worden sind, und die Mündung des Glasrohres etwa 0,5 CM. unter das Niveau der Säure hinabgeschoben ist, verbindet man die Vorlage mit dem Entwickelungsgefäss und lässt die Hälfte des Weingeistes in letzteres einfliessen. Wenige Augenblicke nachher, nachdem das trockene Gemische benetzt worden ist, findet die Reaction unter heftiger Erwärmung statt und die Ammoniak- und Wasserstoffgasentwickelung beginnen sofort. Sobald sich der Entwickelungskolben abzukühlen beginnt, unterstützt man die Gasentwickelung mit einer kleinen Flamme, und wenn die Gasentwickelung überhaupt eine langsame wird, lässt man erkalten, den übrigen Weingeist in den Kolben fliessen und destillirt zuletzt unter schwacher Erwärmung den grösseren Theil des Weingeistes in die Vorlage langsam über.

Zur Prüfung der Phosphorsäure auf eine Verunreinigung mit phosphoriger Säure, Arsen und Salpetersäure, Prüfung der Schwefelsäure auf Arsen und Salpetersäure und eine neue Reaction auf Salpetersäure. H. Hager*) hat eine bereits früher von Scherer angegebene Methode zur Nachweisung von Phosphor modificirt und auch für andere analytische Zwecke verallgemeinert. Die Scherer'sche Methode besteht darin, dass man das Untersuchungsobject mit Wasser verdünnt, in ein Glasgefäss bringt, mit Schwefelsäure schwach ansäuert und nun das Gefäss mit einem Kork lose verstopft, mit welchem man zugleich einen mit salpetersaurem Silberoxyd befeuchteten Streifen Papier so einklemmt, dass derselbe frei im freien Raume des Gefässes hängt. Bei Gegenwart unoxydirten Phosphors findet allmählich eine Schwärzung des Silberpapiers statt. Da auch geringe Mengen von Schwefelwasserstoff ähnlich auf das Silberpapier einwirken, so soll man gleichzeitig ein mit essigsaurem Bleioxyd befeuchtetes Papier hineinhängen, welches durch Phosphordampf nicht gebräunt wird. Da es aber noch manche andere Substanzen gibt, welche das Silberpapier schwärzen, so ist diese Methode trotz der Empfindlichkeit der Reaction wenig in Uebung gekommen. Dieselbe lässt jedoch eine Modification zu, in welcher sie auf eine leichte und umstandslose Weise die Prüfung von Arzneimitteln auf Arsen, Phosphor, phosphorige Säure und unterphosphorige Säure ermöglicht.

*) Pharm. Centralbl. Bd. 11, p. 489, und Bd. 12, p. 6.

Wenn man eine Substanz, welche Phosphor, phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure enthält, mit verdünnter Schwefelsäure (Phosphorsäure oder Salzsäure) versetzt und in die Mischung ein Stückchen reines Zink bringt, so entwickelt sich, wie bekannt, neben Wasserstoff auch Phosphorwasserstoff, welcher je nach der Menge, in der er vorhanden ist, das Silberpapier in wenigen Minuten oder in einigen Stunden schwärzt. Bei Gegenwart von mehr als Spuren Salpetersäure ist die Entwickelung des Phosphorwasserstoffs einigermaassen beeinträchtigt. Eine kleine Menge Salpetersäure kann man jedoch unschädlich machen, wenn man die zu prüfende Substanz einige Minuten vor dem Zusatz des Zinks mit etwas eines Eisenoxydulsalzes versetzt. Wenn man Fliesspapier, auch das beste Filtrirpapier, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so wird früher oder später eine Bräunung des Papiers aus bekannten Gründen stattfinden und möglicher Weise zu einem Irrthum Veranlassung geben, weshalb sich die Anwendung von Fliesspapier nicht empfiehlt. Dagegen wird ein feines Pergamentpapier durch eine kalte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht verändert und zeigt dasselbe, damit betupft, bei der Aufbewahrung an einem dunkeln Orte, nach einem Tage keine dunkle Bräunung oder Schwärzung.

Die officinelle Phosphorsäure, besonders die genau nach Vorschrift der preuss. Pharmakopöe bereitete, enthält grössere oder kleinere Mengen phosphoriger Säure, einer Substanz, die der arsenigen Säure an Giftigkeit wenig nachsteht. Zum Zwecke ihrer Nachweisung nach der in Rede stehenden Methode bringt man 4 bis 5 CC. der Phosphorsäure in ein 7 bis 8 CM. hohes Opodeldocgläschen, verdünnt dieselben mit 3 bis 4 CC. Wasser, fügt ein Stückchen arsen- und phosphorfreies Zink dazu und schliesst das Gläschen locker mit einem Kork, den man in der Richtung seiner Achse gespalten und in dessen Spalt man einen Streifen Pergamentpapier eingeklemmt hat, welcher an dem der Flüssigkeit zugewendeten Ende mit einer dünnen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet ist. Die Vorrichtung wird an einen schattigen Ort gestellt und viertel- oder halbstündig beobachtet. Bei Gegenwart von sehr kleinen Spuren phosphoriger Säure wird sich die dunkle Bräunung vielleicht nach 2 Stunden zeigen, bei Gegenwart grösserer Mengen schon nach 10 bis 20 Minuten. Da eine starke Verunreinigung mit Salpetersäure vorhanden sein kann, so stellt man gleichzeitig noch eine zweite Probe an, bei welcher man der Phosphorsäure mehrere Minuten vor dem Zusatz von Zink einige Tropfen einer Eisenchlorürlösung zufügt.

Enthält die Phosphorsäure Arsen, so wird sich Arsenwasserstoff entwickeln, welcher noch kräftiger auf das Silbersalz einwirkt als der Phosphorwasserstoff. Bei der geringsten Menge Arsensäure ist der Papierstreifen in wenigen Minuten, oft selbst plötzlich, dunkelbraun oder schwarz, gewöhnlich zum Theil mit einem metallglänzenden, auch beim Trocknen des Papiers bleibenden Lüster überzogen. Die Bräunung durch Phosphorwasserstoff ist matt und weniger dunkel. Eine Verunreinigung mit Salpetersäure hindert hier, wie der Verf. sich, entgegen den Ansichten anderer Chemiker, überzeugt hat, ebensowenig wie der Zusatz von Eisenoxydulsalz die Reaction.

Hat sich nach Verlauf von ungef. 2 Stunden eine Bräunung nicht eingestellt, so kann man die Phosphorsäure als von phosphoriger und von Arsen frei ansehen und die Prüfung auf Salpetersäure in der Art vornehmen, dass man 2 CC. der Flüssigkeit aus dem Gläschen klar vom Zink ab in ein Reagensglas giesst, ihr soviel Kalilauge zumischt, bis sie, anfangs dadurch getrübt, klar und farblos erscheint und zuletzt mit alkalischer Kupferlösung*) bis zum Eintritt einer blauen Färbung versetzt. Die Gegenwart von Salpetersäure macht sich dann, beim Erwärmen selbst in sehr geringen Spuren, durch Abscheidung von rothem Kupferoxydul bemerkbar.

Diese Reaction auf Salpetersäure und auf Untersalpetersäure, die nach dem Verf. eine überaus scharfe ist und an Empfindlichkeit von keiner andern übertroffen wird, kann übrigens immer erst dann unternommen werden, wenn die verdünnte Säure mindestens eine halbe Stunde lang auf das Zink eingewirkt hat.

Dieselbe Art der Untersuchung kann selbstverständlich bei der Prüfung der Schwefelsäure auf Arsen und auf Salpetersäure angewendet werden, da eine Salpetersäureverunreinigung nicht in Betracht kommt, wenn die Schwefelsäure arsenhaltig befunden wurde. Die rohe Schwefelsäure wird, behufs der Prüfung, mit der 6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt und bei der Aufsuchung von Arsen, wenn mehr als Spuren von Salpetersäure vorhanden sind, mit Eisenchlorürlösung behandelt.

Um hierbei nicht durch Schwefelwasserstoff getäuscht zu werden, der sich bei einem etwaigen Gehalte der Schwefelsäure an schwefliger Säure bilden kann, prüft man gleichzeitig mit einem mit essigsaurem

*) 7 Th. Kupfervitriol, 30 Th. weinsaures Kali, 200 Th. Wasser, 15 bis 20 Th. Aetzkali in 150 Th. Wasser gelöst und 100 Th. Glycerin.

Bleioxyd getränkten Papierstreifen, auf welchen Arsenwasserstoff nicht einwirkt, und, im Falle dabei eine Schwärzung eintritt, erhitzt man einige Cubiccentimeter der Schwefelsäure mit einigen Tropfen Königswasser bis zur beginnenden Verdampfung der Schwefelsäure, verdünnt mit der sechsfachen Wassermenge, lässt erkalten und schreitet dann erst zur weiteren Prüfung. Hätte sich ein Bodensatz oder Selen ausgeschieden, so wäre die verdünnte Säure vorher noch zu filtriren.

In einer später*) veröffentlichten Abhandlung verbreitet sich der Verf. noch über die weitere Prüfung der durch die Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Phosphors und Arsens auf Silberpapier hervorgebrachten Flecken und berücksichtigt dabei auch den Antimonwasserstoff.

Hat man durch das oben beschriebene Verfahren eine Schwärzung des Silberpapierstreifens erhalten, so macerirt man denselben in einer Cyankaliumlösung (1 Th. Cyankalium in 6 bis 8 Th. Wasser). Die von Schwefelwasserstoff herrührende Schwärzung wird dabei sofort, die von Phosphor- oder Antimonwasserstoff herrührende nur allmählich (nach 2 Stunden), bei gelindem Erwärmen schneller, und die von Arsenwasserstoff herrührende überhaupt nicht, auch nicht bei gelindem Erwärmen (auf 50 ^{0}), verschwinden. Die letztere wird nur blasser und braun. Erwärmt man einen anderen geschwärzten Papierstreifen in Sublimatlösung gelinde, so wird nur das vom Schwefelwasserstoff herrührende Schwarz — wenn auch blasser werdend — nicht verschwinden.

Indem der Verf. darauf hinweist, dass Phosphorwasserstoff salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd, nicht aber schwefelsaures Kupferoxyd schwärzt, Antimon- und Arsenwasserstoff das Silber- und Kupfersalz, nicht aber das Bleisalz schwärzen, während Schwefelwasserstoff auf alle drei einwirkt, bemerkt er, dass damit ein Mittel an die Hand gegeben sei, einen Versuch dadurch zu vervollständigen, dass man drei Opodeldocgläser beschickt und jedes Glas mit einer der drei Reagenslösungen auf Pergamentpapierstreifen versieht. Man könnte auf den Gedanken kommen, ein Glas mit sehr weiter Oeffnung und einem dreimal gespaltenen Kork, versehen mit allen drei Reagentien, zu dem Experiment zu verwenden. Dem steht jedoch entgegen, dass zuerst das Silbersalz geschwärzt wird und bei Entwickelung von Spuren der Wasserstoffverbindungen die übrigen Reagentien unangegriffen bleiben. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man selbst mitunter, wenn man statt eines zu-

*) Pharm. Centralh. Bd. 12, p. 4.

gleich zwei oder drei mit Silberlösung benetzte Papierstreifen in einen Kork einklemmt. Während einer der Streifen sich schwärzt, bleiben die beiden anderen zuerst unverändert, um erst später dieselbe Erscheinung zu zeigen. Es ist daher in den meisten Fällen zweckmässiger, drei Gläser, je mit einem der genannten Reagentien, in Anwendung zu bringen. Sind innerhalb einer Stunde alle drei Reagentien, geschwärzt, so enthält die Flüssigkeit schweflige Säure, unterschweflige Säure etc; sind nur das Silber- und Bleisalz geschwärzt, so hat man auf Phosphor, phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure zu schliessen; werden dagegen nur das Silber- und das Kupfersalz geschwärzt, so hat man es mit einem Oxyde des Arsens oder des Antimons zu thun. Das entsprechende Silberpapier in Cyankaliumlösung macerirt, gibt, wenn es entfärbt wird, Antimon, wenn es nicht entfärbt wird, Arsen an. Die Schwärzung des Blei- und des Kupfersalzes geht, ausser bei Schwefelwasserstoff, nur langsam vor sich. doch muss das Kupfersalz, zum Theil auch das Bleisalz, nach 1 bis 2 Stunden beobachtet werden, da, weil die Luft nicht ganz abgeschlossen ist, die Schwärzung später wieder verschwinden kann. Wenn sich die Schwärzung als durch Schwefelwasserstoff bewirkt herausstellt, ist natürlich die Gegenwart der drei anderen Metalloide nicht ausgeschlossen, dieselbe muss aber dann nach anderen Methoden ausgemittelt werden.

In einer neuerdings*) gemachten Mittheilung hebt der Verf. noch hervor, dass sich die Prüfung der Schwefelsäure — und auch der Salzsäure — auf Arsen noch einfacher gestaltet, wenn man denselben schwefelsaures Kupferoxyd zusetzt, welches die durch etwa vorhandene schweflige Säure veranlasste Entwickelung von Schwefelwasserstoff, nicht aber die von Arsenwasserstoff verhindert. Man verdünnt 1 CC. Schwefelsäure mit 10 CC. Wasser, oder 1 CC. Salzsäure mit 5 CC. Wasser und setzt im ersteren Falle der verdünnten Säure ungef. 30, im anderen Falle 15 Tropfen einer wässerigen Kupfervitriollösung hinzu. Von der Mischung bringt man eine kaum 1 CM. hohe Schicht oder 4 bis 5 CC. in ein 8 bis 10 CM. hohes cylindrisches Glas (Opodeldocglas), dazu ein Stück reines Zink und verschliesst mit dem gespaltenen Kork, welchem man den mit der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchteten Pergamentpapierstreifen eingefügt hat. Bei Gegenwart von Arsen wird die Schwärzung alsbald beginnen. Da in Folge des Kupfersalzzusatzes die Wasserstoffgasentwickelung am Zink mit grösserer Heftigkeit erfolgt und ein Aufspritzen kleiner

*) Pharm. Centralh. Bd. 12, p. 26.

Tröpfchen gegen den Pergamentpapierstreifen leicht stattfindet, so ist ein genügend hohes Cylinderglas zum Experiment zu verwenden. Ist die Flüssigkeitsschicht 0,75 bis 1 CM. hoch, so genügt ein Zwischenraum von 6 bis 8 CM. zwischen dem Niveau der Flüssigkeit und dem Papierstreifen. Man kann auch dem Glase eine schiefe Lage geben, wodurch ein Bespritzen des Papierstreifens noch sicherer verhindert wird.

Zur Auffindung des Jods. Pelloggio*) schlägt vor, zur Erkennung von Spuren von Jodverbindungen, die sich durch directen Zusatz von Chlor und Stärkekleister nicht mehr nachweisen lassen, die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Salzsäure und Stärkekleister in eine Porcellanschale zu bringen und einen elektrischen Strom hindurchzuführen, wobei sich, falls Jodverbindungen vorhanden sind, blaue Streifen am positiven Pol bilden.

Ueber die Trennung von Chlor-, Brom- und Jodsilber. H. Hager**) theilt ein Verfahren zur Trennung des Chlorsilbers vom Brom- und vom Jodsilber mit, welches zwar auf äusserste Schärfe keinen Anspruch macht, aber doch in manchen Fällen sehr bequem und geeignet ist, bei analytischen Untersuchungen die Arbeit abzukürzen, besonders in den Fällen, in welchen Brom- und Jodsilber gegen Chlorsilber vorherrschen. Dasselbe beruht auf der Löslichkeit des frisch gefällten Chlorsilbers in einer kochenden Lösung von Ammonsesquicarbonat, worin Bromsilber nur spurenweise und Jodsilber fast gar nicht löslich ist. Die Lösung des Ammonsesquicarbonats darf weder Mono-, noch Bicarbonat in beträchtlicher Menge enthalten und wird in der Weise hergestellt, dass man 1 Th. durchscheinendes, krystallinisches (salmiakfreies) Ammoniumcarbonat in 9 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löst und für je 10 CC. der Flüssigkeit 5 Tropfen 10proc. Aetzammons zusetzt. Bei Verwendung eines schon zum Theil verwitterten Ammoncarbonats soll für jeden CC. der Lösung ein Tropfen des Aetzammons genommen, dann aber die Flüssigkeit einen Tag lang im offenen Gefässe stehen gelassen werden.

Bei der Ausführung des Verfahrens fällt man die mit Salpetersäure sauer gemachte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, schüttelt recht kräftig, befreit den sich rasch ablagernden Niederschlag durch Decantation und Aufgiessen von Wasser von der darüber stehenden Flüssigkeit, über-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 915.
**) Pharm. Centralh. Bd. 12, p. 42.

giesst ihn mit der annähernd abgeschätzten 80- bis 100fachen Gewichtsmenge der Ammonsesquicarbonatlösung und lässt 2 bis 3 Minuten kochen. Da sich das gelöste Chlorsilber beim Erkalten der Flüssigkeit nicht sofort wieder abscheidet, so lässt man absitzen, was sehr rasch geschieht, decantirt und wiederholt nach neuem Aufguss von Ammonsesquicarbonatlösung das Kochen noch einmal. Das Bromsilber wird dann durch 5proc. Ammon vom Jodsilber getrennt, wobei eine spurenweise Lösung des letzteren bekanntlich auch nicht verhindert werden kann.

Wie weit die Resultate des Verfahrens von absoluter Genauigkeit abweichen, wird aus folgendem Beispiel erhellen. Von einem trockenen Gemisch aus 1,07 Grm. sublimirtem Salmiak, 2,38 Grm. Bromkalium und 3,32 Grm. Jodkalium wurden 0,677 Grm. in Wasser gelöst, wie angegeben gefällt und der Niederschlag gewichtsanalytisch bestimmt. Derselbe betrug 1,124 Grm. Andere 0,677 Grm. desselben Gemisches ergaben nach der Fällung mit Silberlösung etc. und zweimaligem Auskochen des Niederschlages mit dem kohlensauren Ammon einen 0,828 Grm. betragenden Rückstand von Brom- und Jodsilber. (Die Rechnung verlangte 0,8475 Grm.) Es wären also 0,296 Grm. Chlorsilber (berechnet 0,287 Grm.) in Lösung gegangen. Eine dritte, 0,677 Grm. betragende Menge des Salzgemisches mit Silberlösung gefällt, lieferte, nach Behandlung des Niederschlags erst mit Ammonsesquicarbonat und dann mit verdünntem Ammon einen Rückstand von Jodsilber, welcher 0,448 Grm. wog (berechnet 0,47 Grm.), so dass 0,38 Grm. Bromsilber gefunden worden wären.

Hiernach ergab sich

	gefunden	berechnet
Chlorsilber . . .	0,296	0,287
Bromsilber . . .	0,380	0,376
Jodsilber	0,448	0,470
	1,124	1,133.

Ueber die Fällung der Metalle der Magnesiumgruppe als oxalsaure Salze und deren Bestimmung mit Chamäleon. W. Gibbs *) hat schon früher darauf hingewiesen, dass die salpetersauren und schwefelsauren Salze, sowie die Chlorverbindungen von Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink, Mangan und Magnesia aus concentrirten Lösungen durch überschüssige Oxalsäure und viel starken Alkohol vollständig gefällt wer-

*) Sillim. americ. Journ. [II.] Bd. 44, p. 213. — Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 259.

den, sowie den Vorschlag gemacht, darauf für solche Fälle, in denen Alkalisalze nicht vorhanden sind, eine Bestimmungsmethode der Metalle zu gründen, bei welcher die Oxalsäure in dem Niederschlage mit Hülfe von übermangansaurem Kali bestimmt werden sollte. Ueber diese Methode hat nun W. G. Leison *) unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Kalk-, Baryt- und Strontiansalze eine grössere Anzahl von Versuchen durchgeführt und dabei gefunden, dass sie in den meisten Fällen gute Resultate liefert. Bezüglich der Specialitäten der Arbeit verweisen wir auf die Originalabhandlung und erwähnen nur, dass der Verf. zur Zersetzung der oxalsauren Salze heisse Salzsäure oder, in den meisten Fällen, verdünnte Schwefelsäure benutzte, welche letztere aber zur Anwendung von Sandfiltern **) beim Abfiltriren der oxalsauren Salze nöthigte, weil sie aus Papierfiltern Substanzen auflöste, welche auf das übermangansaure Kali einwirkten. — Oxalsaure Baryterde wird durch Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt. — Die Lösung des oxalsauren Kobaltoxyduls entfärbte der Verf. vor dem Zusatz des übermangansauren Kalis dadurch, dass er eine solche von schwefelsaurem Nickeloxydul bis zum Eintritt einer schwachen Rauchfarbe hinzufügte, und in ähnlicher Weise verfuhr er umgekehrt bei der Analyse des Nickelsalzes, welches übrigens nur dann vollständig gefällt wird, wenn die Lösung nach Zusatz von Oxalsäure im Wasserbade concentrirt wird, ehe der Alkohol hinzukommt, und nachher noch eine Digestion von etwa halbstündiger Dauer unter Ersatz des verdampfenden Alkohols erfährt. — Bei Mangan- und Eisensalzen gab die Methode keine genauen Resultate.

Zur Bestimmung des Antimons. S. P. Sharples ***) macht darauf aufmerksam, dass das Antimonsulfür in einem dichten, körnigen, besonders leicht auszuwaschenden Zustande gefällt werde, wenn man die neben Antimonoxyd, Weinsäure und freie Salzsäure enthaltende Lösung, während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs allmählich, zuletzt bis zum Kochen erhitze und letzteres etwa fünfzehn bis zwanzig Minuten unterhalte. Arsensulfür nimmt unter denselben Bedingungen keine körnige Beschaffenheit an.

Quantitative Trennung des Zinns vom Wolfram. J. H. Talbott †) beschreibt eine für diesen Zweck bestimmte Methode, welche sich darauf

*) Chem. News Bd. 22, p. 210.

**) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 84.

***) Americ. Journ. of scienc. Sept. 1870 durch Chem. News Bd. 22, p. 190.

†) Americ. Journ. of scienc. Sept. 1870 durch Chem. News Bd. 22, p. 190 u. 229.

gründet, dass Zinnoxyd mit Cyankalium sehr leicht reducirt werden kann, während Wolframsäure demselben selbst in hoher Temperatur widersteht. Das Gemenge beider Oxyde wird mit dem drei- bis vierfachen Gewicht käuflichen Cyankaliums, welches vorher geschmolzen und pulverisirt worden ist, innig gemischt und in einem Porcellantiegel geschmolzen. Beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit heissem Wasser geht die Wolframsäure an Kali gebunden in Lösung. Das abfiltrirte, gewaschene und getrocknete Zinn wird, nach der Oxydation mit Salpetersäure, als Oxyd gewogen. Die Wolframsäure bestimmt der Verf. aus dem Verlust oder er fällt dieselbe mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, nachdem die Lösung zuvor zur Zerstörung des überschüssigen Cyankaliums mit Salpetersäure gekocht und die Wolframsäure durch ein Alkali wieder in Lösung gebracht worden ist. Die vom Verf. angeführten Beleganalysen, bei denen er theils mechanische Gemenge von Zinnoxyd und Wolframsäure nach der beschriebenen Methode behandelte, theils beide Substanzen vorher im Silbertiegel mit reinem Aetznatron zusammenschmolz und aus der wässerigen Lösung der Schmelze mit Salpetersäure wieder ausschied, gaben sehr befriedigende Resultate.

Von Molybdänsäure kann Zinnoxyd in derselben Weise nicht getrennt werden, weil erstere dabei immer mehr oder weniger zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt wird.

Ueber ein einfaches Verfahren zur Trennung der Säuren des Niobiums von denen des Ilmeniums hat R. Hermann Mittheilungen gemacht. Obgleich wohl die Mehrzahl der Chemiker dermalen annimmt, dass ein besonderes Metall Ilmenium nicht existirt, so glauben wir doch der Vollständigkeit wegen über zwei Abhandlungen des Verf.'s Bericht erstatten zu müssen, von denen die erstere *) die allgemeinen Grundlagen des Trennungsverfahrens an den Eigenschaften gewisser Verbindungen der beiden Metalle erörtert, während die andere **) das Speciellere der Methode in der Beschreibung einer Analyse des Columbits von Bodenmais darlegt.

Bei diesem neuen Verfahren fällt die umständliche Lösung der Metallsäuren in Salzsäuren und ihre Fällung durch schwefelsaures Kali ***) ganz weg; man hat es nur noch mit einer fractionirten Krystallisation

*) Journ. f. pract. Chem. [N. F.] Bd. 2, p. 108.

**) Ebendaselbst p. 113.

***) Vgl. diese Zeitschr. Bd. 4, p. 269.

der Kaliummetallfluoride und Darstellung von krystallisirten Natronsalzen zu thun. Die Kalium-Ilmenfluoride sind nämlich etwas schwerer löslich als die Kaliumniobfluoride, sie brauchen ungefähr 20 Theile Wasser von 10° zur Lösung, während die Kaliumniobfluoride noch in 15 Theilen Wasser gelöst blieben. Ausserdem unterscheiden sich die Krystalle der Natronsalze der Säuren des Niobiums von denen der Säuren des Ilmeniums durch ganz verschiedene Formen. Die Natronsalze der Säuren des Niobiums krystallisiren nämlich stets in prismatischen Formen, während die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums blätterige Krystalle bilden. Auch sind erstere etwas schwerer löslich als letztere, weshalb sich diese Salze durch fractionirte Krystallisation leicht trennen lassen.

Dass die prismatischen Natronsalze Säuren des Niobiums, die blätterigen dagegen Säuren des Ilmeniums enthalten, weist der Verf. mit Hülfe des Löthrohrs nach. Die Säuren der ersteren geben nämlich mit Phosphorsalz in der inneren Flamme geschmolzen rein blaue Gläser, die auch nach der Abkühlung ihre blaue Farbe beibehalten, wogegen die Säuren der blätterigen Natronsalze unter gleichen Umständen rothbraune Gläser bilden, die selbst bei starker Sättigung und langem Behandeln in der inneren Flamme nicht blau werden.

Die Natronsalze haben übrigens eine sehr schwankende Zusammensetzung, indem sie Säuren mit verschiedenem Sauerstoffgehalt ($R_2 O_3$ und RO_2) enthalten und ausserdem noch sauer, neutral oder basisch sein können. Aus diesem Grunde schliesst die in Rede stehende Trennungsmethode die Nothwendigkeit der Analyse der Natronsalze und mitunter auch ihrer nochmaligen Verwandlung in Kaliummetallfluoride ein.

Bei der Analyse des Columbits schmolz der Verf. das Mineral mit saurem schwefelsaurem Kali und behandelte die Metallsäuren mit Schwefelammonium und hierauf mit schwacher Salzsäure. Die so vorbereiteten Metallsäuren wurden in Flusssäure gelöst und die Lösung so weit verdünnt, dass auf 1 Theil Kalium-Metallfluorid 25 Theile Wasser kamen. Sodann wurde etwas Kieselerde durch einen geringen Zusatz von Fluorkalium als Kalium-Siliciumfluorid ausgefällt und abfiltrirt.

Hiernach setzt der Verf. zu der klaren Lösung Fluorkalium in geringem Ueberschuss, wobei sich sogleich ein aus zarten Krystallnadeln bestehender Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid bildet. Doch lässt sich auf diese Weise, auch wenn man die Flüssigkeit noch weiter verdunstet, nicht alles Kaliumtantalfluorid abscheiden, weil dasselbe in 150 bis 200 Theilen Wasser löslich ist. Der Rest der Tantalsäure, sowie

auch möglicherweise noch beigemengte geringe Mengen von Titansäure, setzen sich jedoch späterhin ab bei der Zersetzung der Kaliumfluoride des Niobiums und Ilmeniums durch Natronhydrat und der Behandlung der Natronsalze mit kochendem Wasser, weil sowohl die Tantalsäure, wie auch die Titansäure in schwacher Natronlauge unlöslich sind, während die Säuren des Niobiums und des Ilmeniums auch in schwacher Lauge leicht zu löslichen Natronsalzen umgebildet werden.

Die vom Kaliumtantalfluorid abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Verdampfen concentrirt, so lange sich noch Krystalle von Kalium-Metallfluoriden abscheiden. In der Mutterlauge bleibt nur noch das im Ueberschuss vorhandene Kaliumfluorid. Die auskrystallisirten Kalium-Metallfluoride löst der Verf. in ihrem 10fachen Gewichte heissen Wassers und kühlt die Lösung bis auf 10^0 ab. Dabei scheidet sich ein Theil der gelösten Fluoride in zarten blätterigen Krystallen (A) ab, welche vorzugsweise aus Kalium-Ilmenfluoriden bestehen sollen. In der von den Krystallen abgegossenen Lösung (B) dagegen sollen nur Kaliumfluoride des Niobiums enthalten sein.

Diese beiden Arten von Doppelfluoriden werden nun in Natronsalze umgewandelt. Verf. verfährt dabei folgendermaassen. Die Krystalle A werden in ihrem 50fachen Gewicht kochendem Wasser gelöst und zu dieser Lösung nach und nach so viel Natronhydrat gesetzt, als das Gewicht des gelösten Fluorids beträgt. Dabei trübt sich anfänglich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Metallsäurehydrat. Nach Zusatz von mehr Natronhydrat löst sich dasselbe zu einer trüben Flüssigkeit auf, und nach Zusatz des Restes von Natronhydrat bildet sich wieder ein weisser pulverförmiger Niederschlag von Natronsalzen der Metallsäuren. Verf. filtrirt die klare noch heisse Lösung von diesem Niederschlage ab, löst letzteren in reinem, heissem Wasser auf, wobei eine Substanz zurückbleiben kann, welche Tantalsäure und Titansäure enthält. Die beiden Filtrate werden vermischt und erkalten gelassen, wobei sich blätterige, hexagonale, perlmutterglänzende, an der Luft jedoch bald trübe werdende Krystalle ausscheiden, von denen der Verf. annimmt, dass sie die ganze Menge der vorhandenen Säuren des Ilmeniums enthalten.

Zur Analyse dieser Salze werden sie in einer kleinen Glaskugel in einem Strome von Luft, die zuvor über Kalihydrat geleitet wurde, um ihr alle Kohlensäure zu entziehen, erhitzt und durch Wägung des Verlustes der Wassergehalt bestimmt. Das entwässerte Salz wird sodann mit dem 30fachen Gewichte von saurem schwefelsaurem Ammon ge-

schmolzen. Dabei entsteht eine klare Salzmasse, die sich in lauem Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst. Aus dieser Lösung schlägt überschüssiges Ammon die Metallsäure vollständig als Hydrat nieder, welches letztere ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Den Natrongehalt bestimmt der Verf. aus dem Verlust. Er hat auch versucht, die Quantität des Natrons direct zu bestimmen, indem er die von der Metallsäure abfiltrirte Flüssigkeit eindampfte und das schwefelsaure Ammon durch Erhitzen verjagte. Dabei will der Verf. aber die Beobachtung gemacht haben, dass die Dämpfe der so grossen Menge schwefelsauren Ammons eine nicht unbeträchtliche Menge schwefelsauren Natrons mit fortgerissen hätten, weshalb er der Bestimmung des Natrons aus der Differenz den Vorzug gab.

Es wurden in dem Natronsalz auf diese Weise 28,30 Proc. Wasser, 13,96 Proc. Natron und 57,74 Proc. Metallsäure gefunden. Letztere hatte ein specifisches Gewicht von 4,33. Sie färbte Phosphorsalz beim Schmelzen in der inneren Flamme rothbraun. Bei der Zinnprobe *) lieferte sie eine blaue Lösung, die an der Luft nach und nach farblos, aber nicht braun wurde, durch welche Reaction sich die ilmenige Säure von der Unterilmensäure unterscheiden soll, indem letztere bei der Zinnprobe eine blaue, durch Grün in Braun übergehende Lösung gibt. Verf. erklärt hiernach das Salz für ilmenigsaures Natron ($NaO, JlO_3 + 7 HO$).

Die oben erwähnte, beim Abfiltriren der Lösung des ilmenigsauren Natrons zurückbleibende Masse schmilzt der Verf., wenn deren Menge einigermaassen beträchtlich ist, mit saurem schwefelsaurem Kali. Ist Titansäure vorhanden, so wird dieselbe gelöst und kann nach der Behandlung der sauren Salzmasse mit warmem Wasser aus der filtrirten Lösung durch Ammon abgeschieden werden. Gewöhnlich aber besteht die in Rede stehende Masse aus Tantalsäure. Verf. löst dieselbe in Flusssäure, bildet durch Zusatz von Fluorkalium Kalium-Tantalfluorid und fügt dasselbe dem früher erhaltenen zu.

Das in der Lösung B enthaltene Kalium-Metallfluorid behandelt Verf. ganz so wie das Fluorid A. Bei der Krystallisation des Natronsalzes bilden sich aber stets prismatische, glasglänzende Krystalle von Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Natron, welche Verf. in derselben Weise analysirte wie das ilmenigsaure Natron. Hierbei fand er 61,23 Proc. niobige Säure, 17,21 Proc. Natron und 21,56 Proc. Wasser

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 114.

($5 NaO, 4 Nb_2O_3 + 21 HO$). Die in den Krystallen enthaltene Säure hatte ein specifisches Gewicht von 4,60 und färbte Phosphorsalz intensiv blau. Bei der Zinnprobe erzeugte sie eine intensiv blaue Lösung, die nach und nach farblos wurde. Auch die niobige Säure unterscheidet sich durch diese Reaction von der Unterniobsäure, welche bei der Zinnprobe eine Lösung gibt, die aus Blau durch Grün in Gelb übergeht.

Das niobigsaure Natron verwandelte der Verf. in Kalium-Niobfluorid, indem er aus der Lösung des Natronsalzes in kochendem Wasser durch Salzsäure und Ammon die Säure abschied, letztere in Flusssäure auflöste, zu dieser Lösung etwas überschüssiges Fluorkalium hinzufügte und dieselbe sodann in gelinder Wärme zur Trockne dampfte, worauf er die Fluoride in wenig kochendem Wasser löste. Beim Erkalten erstarrt dann diese Lösung zu zarten blätterigen Krystallen, die auf einem Filter gesammelt und ausgepresst werden. Da bei fractionirter Krystallisation aus sauren Lösungen die Fluoride von der Formel RF_2 leicht in solche R_2F_3 und RF_3 zerfallen, so ist es von Wichtigkeit, genau nach dem angegebenen Verfahren zu operiren. Bei der Analyse der Fluordoppelverbindungen wurde deren Wassergehalt durch Entwässern in gelinder Wärme bestimmt. Das trockene Salz wurde mit Schwefelsäure eingedampft und im Rückstand nach schwachem Glühen die Metallsäure und das schwefelsaure Kali durch Behandeln mit siedendem Wasser getrennt und in bekannter Weise bestimmt. Einen anderen Theil der Fluoride benutzte der Verf. zur Bestimmung des Fluors. Die Lösung desselben wurde mit der Lösung einer abgewogenen Menge Chlorcalciums in geringem Ueberschuss versetzt. Da aber hierbei nicht alles Fluorcalcium niederfiel, ein grosser Theil desselben vielmehr in der freien Säure gelöst blieb, so fällte er nach und nach neben dem Fluorcalcium noch die Metallsäure durch überschüssiges Ammon vollständig aus, neutralisirte mit Essigsäure, filtrirte etc. und zog von dem Gewichte des Gemenges das bereits bekannte Gewicht der Säure ab. Das aus dem niobigsauren Natron dargestellte Doppelfluorid ergab sich nach der Formel $2 KF + Nb_2F_3 + 2 HO$ zusammengesetzt und der Columbit von Bodenmais zeigte nach dem ganzen Verfahren folgenden Gehalt an Metallsäuren:

Tantalige Säure . . .	24,23	Proc.
Niobige Säure	36,93	«
Ilmenige Säure	18,84	«

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber ein eigenthümliches Verhalten des Hypoxanthinsilberoxyds. Setzt man nach den Untersuchungen von Salkowsky *) zu einigen CC. einer ammoniakalischen, nicht zu concentrirten Lösung vom Hypoxanthin, welche für sich mit Silbersalpeter sofort den voluminösen Niederschlag gibt, einige CC. einer filtrirten Lösung von Knochenleim, so wird jetzt die Flüssigkeit bei Zusatz von Silbernitrat leicht opalisirend, es entsteht jedoch selbst bei tagelangem Stehen kein Niederschlag und ebenso wenig beim Erhitzen. Sehr geringe Mengen von Knochenleim vermögen die Ausscheidung der Verbindung zu verzögern aber nicht ganz zu verhindern und ebenso löst sich das einmal ausgeschiedene Hypoxanthinsilberoxyd in Leimlösung nicht wieder auf.

Dieses Verhalten wird von Wichtigkeit bei der Untersuchung thierischer Flüssigkeiten und Extracte auf Hypoxanthin. Enthalten sie eine irgend erhebliche Quantität Leim, so muss man diesen vorher durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zerstören. Von anderen häufiger in thierischen Auszügen vorkommenden Substanzen (die Eiweisskörper werden selbstverständlich vorher durch Coagulation entfernt) verhindert Glycogen die Fällung nicht, ebensowenig die Spuren des im Blut nach gut gelungener Coagulation stets noch vorhandenen eiweissartigen Körpers (welcher Art er sein mag), Traubenzucker anscheinend auch nicht, nur wird der Niederschlag bald schwarz.

Die Erscheinung ist bemerkenswerth, jedoch nicht ohne Analogien. — Sie schliesst sich am nächsten der bekannten erschwerten Ausscheidung von Schwefelblei, kohlensaurem Blei, schwefelsaurem Blei bei Gegenwart von Glycogen, Albuminstoffen etc. an, die man wohl allgemein als eine Art feinster Suspension ansieht. Sie unterscheidet sich jedoch von dieser dadurch, dass hier offenbar die Viscosität der Flüssigkeit eine grosse Rolle spielt, was für das Hypoxanthin-Silberoxyd nicht der Fall zu sein scheint, da sonst das Glycogen die Fällung ebenso hindern müsste.

---

*) Archiv d. Physiol. Bd. 4, p. 94.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Verbrennung des Leucins mit Natronkalk. Verschiedene Verbrennungen, die Ritthausen und Kreusler*) von Leucin mit Natronkalk ausführten, wobei die Substanz mit der 40—50fachen Menge Natronkalk sorgfältig gemischt verbrannt wurde, ergaben das überraschende Resultat, dass nur der grössere Theil des Stickstoffs als Ammoniak in die vorgelegte Salzsäure übergegangen war und mithin der Stickstoffgehalt um ein Beträchtliches zu niedrig gefunden wurde. Die Verfasser erhielten:

1) bei Leucin aus Caseïn und Albumin . 6,76 pCt. N.
2) « « « Saubohnenlegumin . . 6,67 pCt. N.
3) « « « Gemengen der Präparate von den verschiedenen Proteinstoffen 7,14 pCt. N.

Es wurde ferner eine Verbrennung des reinsten Leucins (mit Kali und Bleioxyd behandelt), wobei dasselbe mit der etwa 120fachen Menge Natronkalk auf's sorgfältigste gemischt und mit der grösstmöglichsten Vorsicht verbrannt wurde, ausgeführt; die Bestimmung ergab nur 7,9 pCt. N., während das reine Leucin doch 10,68 pCt. N. enthält. Nachdem sich die Verf. durch diese Versuche von der Richtigkeit der Beobachtung, dass sich Leucin mit Natronkalk allein nicht vollständig verbrennen lässt, überzeugt hatten, versuchten sie durch Beimischung von reinem Rohrzucker zu dem Gemenge von Leucin und dem etwa 40fachen Gewicht Natronkalk eine vollständige Verbrennung herbeizuführen, indem anzunehmen war, dass die aus dem Zucker sich entwickelnden Gase sowohl ein zu rasches Entweichen der gasförmigen N-haltigen Producte verhüten, als auch eine vollständigere Berührung dieser mit den Theilchen des Natronkalks ermöglichen würden. Der Erfolg entsprach den Erwartungen.

Leucin für sich allein 7,14 pCt. N., mit Zucker 10,43 pCt. N.
« « « « 7,9 pCt. N., « « 10,24 pCt. N.

Ganz gleich dem reinen Leucin verhielt sich eine von Kreusler dargestellte Kupferverbindung; sie ergab mit Natronkalk allein 5,00 pCt. N., unter Zuckerzusatz 8,29 pCt. N., während die Rechnung 7,61 pCt. verlangt.

---

*) Journ. f. pr. Chem. N. F. Bd. 3, p. 310.

Die mitgetheilten Thatsachen sind nicht ohne Bedeutung. Sollten sich alle Amidokörper, also das Glycocoll, das Alanin etc. ähnlich verhalten, oder sollte, was mir wahrscheinlicher scheint, das Leucin sich durch die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe unzersetzt in wolligen Massen sublimirt, der Verbrennung theilweise entzogen haben? (N.)

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Anwendung des Spectral-Apparates zu quantitativer Bestimmung von Farbstoffen. Für den vorstehenden Zweck wird nach Vierordt*) die Eintrittsspalte des Spectral-Apparates und zwar die bewegliche Platte in zwei Hälften getheilt, eine obere und eine untere. Jede dieser Platten ist mit einer feinen Mikrometerschraube versehen, deren graduirte Trommel die Breite der Eintrittsspalte genau abzulesen gestattet. Sind die beiden Spalthälften, die obere und untere, genau gleich weit, so zeigt die obere und untere Hälfte des spectralen Sehfeldes in jedem Einzelbezirk genau dieselbe Lichtstärke. Wird aber vor die obere Eintrittsspalte ein diaphanes farbiges Medium gebracht, z. B. ein farbiges Glas oder in einem kleinen Glastroge mit planparallelen Wandungen, eine Lösung irgend einer gefärbten Substanz etc. etc., so ist das Spectrum in zwei übereinander liegende Hälften von verschiedenen Lichtstärken getheilt, in das reine Spectrum der angewandten Lichtquelle und in das durch den vorgelegten farbigen Körper modificirte Spectrum. Der Apparat verlangt ferner eine von Vierordt erfundene Vorrichtung im Ocular des Beobachtungsfernrohres, welche gestattet, sämmtliche Bezirke des Spectrums abzublenden, mit Ausnahme desjenigen, den man gerade untersucht. Diese Vorrichtung erlaubt, sehr lichtschwache farbige Linien der Spectren chemischer Elemente noch mit grosser Deutlichkeit beobachten zu können.

Die nächste Aufgabe bei der quantitativen Bestimmung farbiger Körper auf diesem Wege besteht nun darin, in irgend welcher Region des Spectrums (während die übrigen Bezirke abgeblendet sind) die Absorption des Lichtes durch den vor die eine Spalthälfte gebrachten diaphanen Körper zu messen. Diess geschieht sehr einfach dadurch, dass die freigebliebene Eintrittsspalte mittelst der entsprechenden Mikrometerschraube so lange verschmälert wird, bis die Lichtstärke in der oberen und unteren Hälfte des untersuchten Spectrums vollständig gleich ist.

*) Bericht d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 4, p. 327.

Ist die Lichtabsorption in dem untersuchten Spectralbezirke sehr stark, so wird die freie Spalthälfte zunächst durch ein Rauchglas von bekannter verdunkelnder Kraft verlegt und sodann die völlige Gleichheit der Lichtstärken durch Veränderung der Spaltweite hervorgebracht.

Die Gleichheit der Lichtstärke in beiden übereinander liegenden Hälften des Spectrums ist sehr schnell hergestellt und damit die nach der Durchstrahlung des vor die Spalte gebrachten gefärbten Körpers noch übrig bleibende Lichtstärke, in Procenten der ursprünglichen Lichtstärke unmittelbar gefunden. Bei gewissen Untersuchungen ist auch die Messung des photometrischen Werthes der untersuchten Spectralregion wünschenswerth. Diess geschieht nach einem Verfahren, welches Vierordt in seiner Schrift «Ueber die Anwendung des Spectralapparats zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes» (Laupp in Tübingen) beschrieben hat.

Da das Auge bekanntlich sehr geringe Differenzen der Stärke des gleichfarbigen Lichtes unterscheiden kann, so bietet die Methode alle Garantien einer genauen objectiven Messung. Dieselbe gewährt somit zunächst ein einfaches Mittel, um die Absorption des Lichtes durch farbige Körper in sämmtlichen Regionen des Spectrums messen zu können; sie ist aber auch geeignet zur Bestimmung des Gehaltes jeder Farbstofflösung.

Ueber die Definitionen der Lichtabsorptionscoëfficienten, sowie der Lichtextinctionscoëfficienten (E) einer Lösung, ferner der Lichtabsorptionscoëfficienten (A) des gelösten activen absorbirenden Körpers sei noch Folgendes hinzugefügt. Der erste und dritte dieser Coëfficienten entspricht den längst üblichen Definirungen, während der Extinctionscoëfficient in dem bekannten von Bunsen eingeführten Wortsinn genommen wird.

Es liess sich ein gesetzliches Verhältniss zwischen den Extinctionscoëfficienten (E) und den Concentrationen (C) der verschieden concentrirten Lösungen einer und derselben farbigen Substanz von vorneherein erwarten; $\frac{C}{E}$ ist in der That nichts anderes als der, den älteren Definirungen entsprechende Absorptionscoëfficient (A) der gelösten Substanz. Hat man also auch nur für eine einzige, beliebig auszuwählende Stelle des Spectrums den Absorptionscoëfficienten der farbigen Substanz, d. h. den Werth $\frac{C}{E}$, also den Extinctionscoëfficienten einer einzigen ihrer Lösungen von vorher bekannter Concentration bestimmt, so kann man jede unbekannte

Concentration C derselben Lösung finden nach der Formel C = A.E, d. h. einfach durch Multiplication des ein für allemal bestimmten Absorptionscoëfficienten der Substanz mit dem, am Spectral-Apparat zu messenden Extinctionscoëfficienten der zu untersuchenden Lösung. Der Extinctionscoëfficient ist der negative Logarithmus der Lichtstärke, welche noch übrig bleibt nach der Durchstrahlung einer Schicht des absorbirenden Mediums von 1 CM. Dicke.

Des Näheren verweist Vierordt auf seine Schrift: «Ueber die Anwendung des Spectralapparates zu quantitativer Analyse» (Laupp in Tübingen).

Zu der vorstehenden Abhandlung bemerkt H. Schiff*), dass die von Vierordt angedeutete absorptiometrische Methode eigentlich auf keiner Spectralreaction beruhe. Der Spectralapparat kommt nur mittelbar in Betracht, sofern er zur Beobachtung einer monochromatischen Farbenzone benutzt wird und die Methode ist hiernach jedenfalls einer sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig. Schiff erinnert bei dieser Gelegenheit an eine unmittelbare spectralanalytische Bestimmungsmethode, die derselbe schon im Jahre 1863 bei seinen Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate benutzt hat. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass viele Farbstofflösungen, vor den Spalt des Spectroskops gebracht, bei einer gewissen Verdünnung scharf begrenzte dunkle Zonen deutlich hervortreten lassen, die erst bei sehr weit gehender Verdünnung wieder verschwinden. Um die Beobachtungen für dasselbe Instrument vergleichbar zu machen, wurden die Lösungen bei mittlerer Temperatur bei einer Schichtendicke von 1 CM. geprüft. Essigsaures Rosanilin zeigte bei Verdünnung der Lösung auf $^1/_{45000}$ eine zwischen D und E hervortretende scharf begrenzte dunkle Zone, zu welcher sich bei $^1/_{80000}$ noch eine zweite schmälere bei F gesellte. Die erste Zone wird bei $^1/_{200000}$ schon ziemlich blass, aber die letzten Spuren lassen sich bis zu etwa $^1/_{1000000}$ verfolgen.

Für Rosanilinnitrat zeigte sich das Band zwischen D und E bei $^1/_{20000}$ und war bis zu $^1/_{400000}$ wahrnehmbar.

In Wasser unlösliches Anilinblau gab bei $^1/_{25000}$ ein auf das ganze Gelb sich erstreckendes Absorptionsband, welches bei $^1/_{75000}$ schon sehr schmal wird und für welches die Grenze der Wahrnehmbarkeit bei $^1/_{300000}$ liegt.

---

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 4, p. 474.

Cyanin gibt bei $^1/_{12000}$ eine dunkle Zone zwischen D und E, die bei $^1/_{50000}$ verschwindet.

Für Blutroth (Oxyhämoglobin) liegt die Grenze bei einer Verdünnung auf $^1/_{1100000}$.

Hat man in angegebener Weise für die reinen Farbstoffe bestimmt, bei welcher Verdünnung die Spectralreaction zuerst deutlich auftritt und vergleicht damit, bei welcher Verdünnung ein zu prüfendes Präparat die gleiche Reaction gibt, so hat man in einer etwaigen geringeren Verdünnung ein Maass für den relativen Gehalt an wirklich färbender Substanz und ein Gehalt an fremdartigen, nicht färbenden oder nicht löslichen Bestandtheilen kann hiermit annähernd bestimmt werden. Man löst zu diesem Zwecke 1 Gramm des zu prüfenden Farbstoffs zu einem Liter und benutzt die $^1/_{1000}$ Lösung zur weiteren systematischen Verdünnung.

Beurtheilung der analytischen Methoden, welche zur Bestimmung des in Katechu, Ratanhia, Kino und einigen anderen gebräuchlichen Droguen vorhandenen Gerbstoffs zur Verfügung stehen. Günther*) lieferte über diesen Gegenstand eine sehr ausführliche Arbeit. Im ersten Theile werden, hauptsächlich auf Grundlage der kritischen Arbeiten von Gauhe, Hallwachs, Cech und anderen, die zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs nach und nach in Vorschlag gekommenen Methoden im Allgemeinen besprochen. Im zweiten Theil beschreibt der Verf. zunächst die Methoden, welche zu Darstellung des Galläpfelgerbstoffs, der Katechusäure und des Katechugerbstoffs, des Eichenrinden-, Tormentill-, Kino-, Ratanhia-, Kaffee- und Sumachgerbstoffs in möglichst reiner Form Anwendung fanden und liefert sodann die Resultate, welche ihm die Methoden von Risler-Beunat, Loewenthal, Sackur, Schulze, Wagner und Pribram auf die genannten Gerbstoffe angewandt, lieferten. Aus den sehr zahlreichen Analysen zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1) Keine der bisher zur Bestimmung des Gerbstoffs angewendeten Methoden ist für alle gleich empfehlenswerth. Bei keiner dieser Methoden wirkt das Reagens gegen alle untersuchten Gerbstoffe quantitativ gleich. Es ist deshalb unzulässig, die mit Gallusgerbsäure erprobten Bestimmungsweisen ohne weiteres auf die übrigen Gerbsäuren anzuwenden.

---

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1870. Vom Verf. eingeschickt.

2) Ueber die Methoden Fehling's, Müller's, Handtke's, Wildenstein's, Fleck's, Persoz's, Gerland's, Monier's, Comaille's und Mittenzwey's liegen übereinstimmende Angaben vor, denen zufolge sie wenig befriedigende Resultate gewähren und nicht zu empfehlen sind. Wenn diess allerdings nur durch mit Gallusgerbsäure ausgeführte Control-Untersuchungen bewiesen ist, so dürfen wir ohne Bedenken von diesen Methoden auch für Prüfung der übrigen Gerbstoffe unbefriedigende Ergebnisse voraussetzen.

3) Die Methode Hammer's konnte aus Mangel an Material nicht geprüft werden, doch würde sie für die meisten der vom Verf. untersuchten Stoffe befriedigen. Nur bei der Katechusäure und Kaffeegerbsäure ist sie unbrauchbar, weil diese nicht durch die Haut entzogen werden.

Bei den Galläpfeln wird die Gallussäure durch Haut möglicherweise zum Theil mit aufgenommen werden, wenn nicht aus ihrem Wasserauszuge der mit ausgezogene Schleim zuvor präcipitirt wurde. Desgleichen wird, wie Löwe gezeigt hat, auch Pectin mit entzogen, was z. B. bei der Untersuchung der Eichenrinde berücksichtigt werden muss. Da die spec. Gewichte der verschiedenen Gerbsäuren nicht bedeutend von einander differiren werden, werden wir gerade bei dieser Methode noch am ersten die für Gallusgerbstoff gegebenen Tabellen zur Berechnung der anderen Gerbsäuren benutzen können.

4) Unter allen bekannten Gerbsäuren ist diejenige der Galläpfel am leichtesten quantitativ zu ermitteln. Zur gewichtsanalytischen Prüfung dürfte sich die Sackur'sche und bei Anwendung von etwa 2procentiger Lösung die Methode von Risler-Beunat empfehlen, weniger die Methode Pribram's. Auch Wagner's Bestimmungsweise ist bei ihr anzuwenden, doch bedarf es einiger Uebung, um sie zuverlässig handhaben zu können.*) Nach der Methode Pribram's wird Gallussäure ebenfalls mitgefällt; desgleichen wird, wie Fleck angibt, durch Kupferacetat Gallussäure präcipitirt, doch hat er gezeigt, wie beide Niederschläge von einander getrennt werden können. Die Schulze'sche Methode gibt bei ihr recht befriedigende Resultate, man wird aber, falls der Gerbstoffgehalt der Galläpfel erprobt werden soll, zuvor allenfalls den Schleim zu beseitigen haben, weil dieser Gallussäure für Leim fällbar macht. Auch die Loewenthal'sche Methode liefert in reinen Lösungen

*) S. diese Zeitschr. Bd. 10, p. 24.

brauchbare Ergebnisse. Wenn man sie zur Untersuchung von Galläpfeln benutzen will, so muss man zunächst erproben, wie die Gallussäure sich gegen übermangansaures Kali verhält. Es ist bekannt, dass diese Säure das letztere reduciren wird, und Löwenthal hat schon deshalb empfohlen, eine zweite Bestimmung vorzunehmen, nachdem die Gerbsäure durch Eiweiss ausgeschieden worden.

5) Sumachgerbsäure gleicht im Allgemeinen der Gallusgerbsäure, nicht allein insofern, als sie nach denselben Methoden wie diese ermittelt werden kann, sondern auch darin, dass sie gegen die meisten Reagentien annähernd gleichen Wirkungswerth hat. Insofern könnte man der Ansicht Bolley's beistimmen, dass beide identisch sind und dass jedenfalls die von Wagner aufgestellte Unterscheidung einer physiologischen und pathologischen Gerbsäure unzulässig ist. Nur im Verhalten gegen Leim beobachtete der Verf. eine bedeutende Differenz, die gegen die Identität zu sprechen scheint. Der Versuch wurde mehrmals mit neuangefertigten Lösungen mit gleichem Erfolg wiederholt, so dass man nicht glauben kann, dass hier ein Irrthum vorliegt.

6) Die Gerbsäure der Eichenrinde hat, worauf schon Wagner hingewiesen hat, einen anderen Wirkungswerth gegen die verschiedenen Reagentien, wie die beiden obengenannten. Nur gegen übermangansaures Kali wirken alle 3 gleich energisch und dieses ist für sie ebenfalls brauchbar. Ihre Bestimmung durch Fällungsanalyse nach Risler und Sackur ist nicht zu empfehlen, weil das absolute Gewicht des Präcipitates zu gering ausfällt. Letzteres ist zwar bei der Methode Pribram's nicht zu befürchten, bei dieser aber sind, wenigstens für die Untersuchung von Decocten die Fällbarkeit des Pectins und der Farbstoffe durch Bleiacetat nicht zu übersehen.

Gleiches gilt nach Löwe für die Bestimmungsweise Schulze's in Bezug auf Pectinstoffe, die in beiden Fällen zuvor durch Weingeist beseitigt werden müssen. Die Methode Wagner's ist für reine wässerige Lösungen der Eichengerbsäure nicht zu empfehlen, weil die Fällung zu langsam und zu unvollständig geschieht. Aus Eichenrinde-Decocten scheint Cinchonin noch einen zweiten Körper zu fällen, so dass für sie vorläufig die Anwendbarkeit dieser Methode nicht einleuchten will.

7) Bei den Untersuchungen des Katechus und Gambirs muss durchaus sowohl der Gehalt der Katechusäure, wie der an Katechugerbsäure berücksichtigt werden. Letztere ist leicht löslich in kaltem Wasser, erstere ist in diesem schwer, in kochendem leicht löslich. Von allen

Methoden zeigt nur diejenige Loewenthal's beide gleichzeitig an, und das hier benutzte Kaliumhypermanganat hat gegen beide fast gleichen Wirkungswerth. Da aber beim Auskochen des Katechu's und Gambirs auch kleine Mengen an Katechuretin und seinen Derivaten in Lösung gehen, wird die Untersuchung den Gehalt an den erstgenannten Säuren zu hoch ergeben. Um zu erfahren, wie viel Katechugerbsäure neben Katechusäure anwesend ist, kann man ersteres Verfahren neben dem Schulze'schen anwenden, durch welches die Gerbsäure allein bestimmt wird. Die Fällungsanalysen nach Risler, Sackur und Pribram sind nicht empfehlenswerth. Erstere, weil zu wenig Präcipitat erhalten wird, letztere, weil auch Katechusäure durch Bleiacetat langsam gefällt wird und weil die Zusammensetzung der Niederschläge nicht gleichmässig ausfällt. Bei der Wagner'schen Methode ist das Ende der Reaction nicht leicht zu finden.

8) Von der Bestimmung des Kinogerbstoffes gilt im Allgemeinen Aehnliches, wie von der Katechugerbsäure. Nur die Methode Wagner's wurde beim Gerbstoffe des Kino's nicht versucht. Leim und übermangansaures Kali wirken ziemlich ähnlich wie beim Katechugerbstoff. Die Fällungen mit Zinnchlorür, Kupfer- und Bleiacetat bleiben unvollständig, doch haben die Niederschläge, wenn sie gleich abfiltrirt werden, wenigstens bei dem letztgenannten Fällungsmittel constante Zusammensetzung. Hlasiwetz meint, dass Kinogerbstoff mit dem Katechugerbstoff identisch sei, wogegen aber das Gelatiniren seiner Auflösung spricht.

9) Ratanhiagerbsäure hat der Verf. aus der Wurzel und dem Extracte mit etwas abweichenden Eigenschaften erzielt. Im Allgemeinen wurden durch die Fällungsmittel und durch Sauerstoff grössere Mengen des Wurzelpräparates als des Extractpräparates gefällt, resp. oxydirt. Die aus dem Extracte dargestellte Säure verhielt sich in jeder Beziehung wie Kinogerbsäure und es hat auch Hlasiwetz die Vermuthung ausgesprochen, dass beide mit dem Katechugerbstoff identisch wären. Für Ratanhiagerbsäure sind besonders die Methoden von Schulze und von Loewenthal zu empfehlen, doch wird bei der letzteren, wenn der Gerbstoff der Ratanhia zu bestimmen ist, wegen der im Wasserauszuge vorhandenen Farbstoffe der Gehalt etwas zu hoch ausfallen. Die Fällungen nach Risler, Sackur und Pribram bleiben auch hier unvollständig, der Bleiniederschlag hat aber constante Zusammensetzung, gleichgültig, ob die aus der Wurzel oder dem Extracte angefertigte Säure benutzt wird. Das bei der Kinogerbsäure von Wittstein beobachtete

Gelatiniren kann als Unterscheidung dieser von der Ratanhiagerbsäure dienen, die von der Katechugerbsäure, namentlich durch die Zusammensetzung der Blei-, Kupfer- und Zinnniederschläge abweicht.

10) Tormentillgerbstoff hat gegen übermangansaures Kali ziemlich gleichen Wirkungswerth mit den meisten übrigen und kann nach Loewenthal ermittelt werden. Doch muss auch der Farbstoffgehalt des Auszuges in Anschlag gebracht werden. Bei der Fällung mit Cinchonin ist das Ende schwer zu finden. Durch Leim kann er bestimmt werden. Die Präcipitate mit Zinnchlorür, Kupfer- und Bleiacetat fallen ungenügend aus; auch der Bleiniederschlag wurde nicht von constanter Zusammensetzung erhalten.

11) Kaffeegerbsäure reagirt gegen übermangansaures Kali wie die übrigen und kann mittelst desselben bestimmt werden (wenn nicht auch andere Bestandtheile der Kaffeebohnen auf das Reagens wirken sollten). Nach Schulze und Wagner kann sie nicht ermittelt werden, weil sie in Chlorammoniumsolution den Leim nicht und das Cinchonin überhaupt nicht fällt. Auch gegen andere Alkaloide verhält sie sich ähnlich und mit Kaffein gibt sie keine unlösliche Verbindung. Man kann demnach bei Untersuchung der Kaffeebohnen mit Wasser die Gerbsäure und das Kaffein extrahiren. Die Fällungen nach Risler, Pribram und Sackur erfolgen bei ihr unbefriedigend.

Leider ist die vorliegende Arbeit von mancherlei Druck- und Rechenfehlern nicht frei. So wird auf pag. 48 das Aequivalentgewicht des Cinchonins zu 356 und pag. 52 zu 306 angegeben, während es doch in Wirklichkeit, entsprechend der Formel $Ɵ_{20} H_{24} N_2 Θ$, 308 ist. Auf Seite 33 heisst es: „Die Chamäleonlösung stand so, dass 50 CC. 6,56 CC. Normaloxalsäure entsprachen, die ihrerseits gleich sind 0,0148 Grm. wirksamen Sauerstoffs. 6,56 CC. Normaloxalsäurelösung enthalten aber 0,4133 Grm. Oxalsäure und diese entsprechen nicht 0,0148 Grm. wirksamen Sauerstoffs, sondern 0,0525 Grm. Bei der Prüfung der Loewenthal'schen Methode verlangten 100 CC. der obigen Chamäleonlösung 0,2232 Grm. Tannin, 0,1748 Grm. Katechugerbsäure, 0,1654 Grm. Katechusäure, 0,2558 Grm. Kinogerbsäure, 0,2205 Grm. Eichenrindengerbsäure, 0,2286 Grm. Sumachgerbsäure.

Auf 16 Θ werden mithin verbraucht:

Galläpfelgerbsäure	34,0 Th. u. nicht 32,5	wie der Verf. berechnet.
Sumachgerbsäure	34,8 „ „ „ 33	„ „ „ „
Katechugerbsäure	26,6 „ „ „ 25	„ „ „ „

Katechusäure	25,2 Th. u. nicht 24	wie der Verf. berechnet.
Kinogerbsäure	38,9 « « « 28	« « « «
Eichenrindengerbs.	33,6 « « « 32	« « « «

Günther*) hat später auch die Gerbsäuren des Sumachs, der Myrobalanen und der Dividivi einer eingehenden Untersuchung unterworfen, die zu folgenden Resultaten führte:

1) Sumach, Myrobalanen und Dividivi enthalten Gerbsäuren, welche nach dem, was wir über den Eichenrindengerbstoff wissen, mit diesem nicht übereinstimmen.

2) Die Gerbsäure aus den 3 genannten Droguen ist glycosidisch, sie gibt der Gallus- und Pyrogallussäure ähnliche Zersetzungsproducte.

3) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in allen 3 Droguen dieselbe Gerbsäure vorkomme, die sich nur durch etwas höheren Wasserstoffgehalt, wenig abweichendes Atomgewicht und dadurch vom Galläpfelgerbstoff unterscheidet, dass die aus ihnen abzuspaltende Gallussäure bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäuregemische leichter secundäre Zersetzungen erfährt.

4) Die Gerbsäure der 3 Droguen wird durch Blei- und Kupferacetat, ebenso wie die Gallusgerbsäure, vollständig oder fast vollständig ausgefällt; ihre Blei- oder Kupfersalze werden durch überschüssiges Wasser nicht zersetzt. Deshalb darf die Säure nach der Pribram- und Sackur'schen Methode quantitativ bestimmt werden.

5) In allen 3 Droguen ist die Gerbsäure von gallussäureartiger krystallinischer Substanz begleitet, die wiederum in allen dasselbe chemische Individuum zu sein scheint.

6) Auch diese letztere Substanz unterscheidet sich von der gewöhnlichen Gallussäure höchstens durch ein Plus von Wasserstoff und etwas höheres Atomgewicht. Es ist möglich, dass sie eine Hydrogallussäure von der Zusammensetzung $C_{14} H_{14} O_{10}$ repräsentirt.

7) Die isolirten Gerbsäuren und Gallussäuren stimmten in ihrem Verhalten gegen Eisenoxyd- und oxydulsalze, gegen Blei- und Kupferacetat, gegen Brechweinstein, Leimlösung, Gold- und Platinchlorid u. s. w. mit dem Tannin und der gewöhnlichen Gallussäure überein.

*) Beiträge zur Kenntniss der in Sumach, in den Myrobalanen und in der Dividivi vorkommenden Gerbsäuren. Inaug. Dissertation. Dorpat 1871.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Anwendung des Spectrum-Mikroskops in der Technik. J. C. Sorby*) wendet das Spectrummikroskop zur Prüfung verschiedener Handels- und Industrieproducte, Nahrungs- und Arzneimittel, wie Wein, Malzextract, Farbstofflösungen etc. etc. auf ihre Reinheit an. Alle diese Substanzen, sowie auch die am häufigsten zu ihrer Verfälschung gebrauchten Stoffe zeigen Absorptionsstreifen, durch deren Vergleichung im einzelnen Falle die Frage über Reinheit oder Verfälschung mit Bestimmtheit entschieden werden kann.

Als Scala verwendet der Verf. in seinem Apparat ein Interferenzspectrum mit dunkeln Streifen, durch welche das Spectrum in zwölf optisch gleichwerthige Abschnitte eingetheilt wird, und für die Bezeichnung der Ausdehnung und der Intensität der Absorption benutzt er besondere Zeichen. 3 . 5 z. B. zeigt an, dass in dem ganzen, zwischen 3 und 5 befindlichen Intervall des Spectrums eine geringe, 3 . . 5, eine stärkere, 3 — — 5, eine noch stärkere Lichtschwächung stattgefunden hat, $\underset{\cdot}{3}$ bezeichnet einen schwachen, $\underline{3}$ _ einen starken, aber schmalen Absorptionsstreifen, der sich an der betreffenden Stelle zeigt. Die Flüssigkeiten, welche der Untersuchung unterworfen werden sollen, füllt der Verf. in Tröge mit Glaswänden von $^1/_8$ bis 1 Zoll oder grösserer Weite.

Zur vollständigen Wiedergabe der Resultate der sehr umfassenden Versuche des Verf. fehlt uns der Raum und begnügen wir uns, indem wir im Uebrigen auf die Originalabhandlungen verweisen, mit der beispielsweisen Darlegung einiger Fälle, für welche die Methode sich praktisch brauchbar erwies.

Die Farbstoffe des Fernambukholzes und des Campecheholzes im

*) Chem. News. Bd. 20, p. 279, 294, 304 u. 314.

Wein*) entdeckt der Verf., wenn er den Wein mit Aether schüttelt, die abgehobene ätherische Lösung verdunstet, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die mit ein wenig zweifach kohlensaurem Ammon versetzte Lösung der Untersuchung im Spectrummikroskop unterwirft; auf eine Beimischung des Farbstoffes aus der Ratanhiawurzel oder der Beeren von Phytolacca decandra prüft er mit demselben Apparat, nachdem der Wein vorher auf ein kleines Volumen abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt worden ist und die Tinctur sich durch Stehen geklärt hat.

Auch das Alter von Portwein, sowie von anderen dunkeln Weinsorten, wenn solche nicht auf Flaschen, sondern in Fässern gelegen haben, gelang dem Verf. nach seiner Methode zu schätzen. Unter dieser Bedingung ändert sich die Farbe und somit das spectroskopische Verhalten des Weins so entschieden und so rasch, dass man das Alter desselben, falls er noch nicht über 6 Jahre alt ist, bis auf ein Jahr genau bestimmen kann. Später gehen die Veränderungen langsamer vor sich, so dass es bei altem Wein nur gelingt, das Alter bis auf etwa zehn Jahre genau zu erkennen. Bei der Ausführung der Untersuchung säuert der Verf. den Wein mit Citronensäure stark an und fügt zu einem Theile der Flüssigkeit etwas schwefligsaures Natron, während ein anderer Theil keinen weiteren Zusatz erhält. Letzteres Reagens schwächt die Intensität der Farbe in desto höherem Grade, je jünger der Wein ist. Verf. vergleicht nun die Dicke der Schichten, welche die beiden Proben haben müssen, um im Spectrummikroskop eine gleich starke Abschwächung des gelben Theils des Spectrums zu erzeugen. Er hat aus einer grösseren Versuchsreihe eine Tabelle über die Abhängigkeit jenes Verhältnisses vom Alter des Weins zusammengestellt, aus welcher wir beispielsweise anführen, dass ganz jungem Wein (Most) ein Verhältniss von 220 : 1000, einem 3 Jahre alten Wein ein solches von 720 : 1000, einem 10 Jahre alten ein solches von 800 : 1000 und einem 47 Jahre alten ein solches von 850 : 1000 entspricht. — Beim Lagern in Flaschen erleidet der Wein eine derartige Veränderung in seiner Farbe nicht.

Zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Brunnenwasser. Bekanntlich gibt man bei der v. Pettenkofer'schen Methode **) der

*) Vgl. T. L. Phipson. Chem. News. Bd. 20, p. 229. Diese Zeitschrift Bd. 9, p. 121.

**) Journ. f. pract. Chem. Bd. 82, p. 32.

Bestimmung der freien Kohlensäure im Brunnenwasser der Anwendung von Chlorbaryum und Barytwasser, neben Salmiak, den Vorzug vor den der entsprechenden Calciumverbindungen, weil der kohlensaure Kalk sich zuerst in amorphem Zustande abscheidet, in welchem er in Wasser löslich ist, alkalisch reagirt und durch die zum Zurücktitriren gebrauchte Oxalsäure zersetzt wird. Als K. Knapp*) diese Methode zur Bestimmung der freien Kohlensäure in einem Brunnenwasser anwandte, zeigte sich, dass man zur Zurücktitrirung genau so viel Oxalsäure nöthig hatte, als dem zugesetzten Barytwasser entsprach. Das Wasser schien demnach keine Kohlensäure zu enthalten; gleichwohl trübte es sich beim Kochen (ohne Barytwasser), es liess Kohlensäure entweichen und es zeigte sich dann ein Absatz von kohlensaurem Kalk. Die auffallende Erscheinung, dass diese Kohlensäure nicht von Baryt angezeigt wurde, konnte nur von dem Kalkgehalt des Wassers herrühren; man hatte es hier offenbar wieder mit dem amorphen kohlensauren Kalk zu thun.

Je 500 CC. eines Brunnenwassers wurden mit Chlorbaryum und darauf mit Barytwasser versetzt. — Eine Portion des Gemisches wurde sofort zurücktitrirt und dazu gerade so viel Säure gebraucht, als das Barytwasser vorher zur Neutralisation nöthig hatte. Der Kohlensäuregehalt schien demnach gleich Null zu sein. — Eine zweite Portion des Gemisches wurde gekocht und nach dem Abkühlen titrirt. Die Titrirung ergab einen Gehalt von 0,129 Grm. Kohlensäure in 1000 CC. — Eine dritte Portion ergab, nach achtstündigem Stehen titrirt, 0,106 Grm., und eine vierte nach dreissigstündigem Stehen 0,112 Grm. Kohlensäure in 1000 Grm. Wasser. Man sieht hieraus, dass der amorphe kohlensaure Kalk, der durch den Zusatz von Baryt gefällt worden ist, nur sehr allmählich krystallinisch wird und sich dem zersetzenden Einfluss der Säure entzieht.

Aber auch der kohlensaure Baryt scheint durch die Anwesenheit von kohlensaurem Kalk in seinen Eigenschaften etwas verändert zu werden. Denn während bei Zusatz von Barytwasser in kohlensäurehaltigem Wasser sofort ein Niederschlag entsteht, bringt in dem Brunnenwasser erst ein Ueberschuss von Barytwasser einen Niederschlag hervor, und eine geringe Menge Barytwasser bewirkt entweder gar keine oder nur eine geringe Trübung.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 158, p. 112.

Um diesen Einfluss des Kalks direct festzustellen, wurden 100 CC. einer Kohlensäurelösung, die durch Einleiten von Kohlensäure in destillirtes Wasser hergestellt war, mit Chlorbaryum und 5 CC. Gypslösung und darauf mit Barytwasser versetzt. In der reinen Kohlensäurelösung wurden in Uebereinstimmung mit der Rechnung 15 Mgr. Kohlensäure in 100 CC. Wasser gefunden. In der mit Gyps versetzten Lösung wurden durch sofortige Titrirung nur 4,8 Mgr. Kohlensäure in 100 CC. angezeigt.

Es ist also klar, dass man bei der Bestimmung der Kohlensäure in einem kalkhaltigen Wasser denselben Schwierigkeiten begegnet, ob man zur Sättigung der Kohlensäure Kalkwasser oder Barytwasser anwendet; man hat in beiden Fällen mit den Löslichkeitsverhältnissen der amorphen Salze zu kämpfen.

Bei Wasser, das wenig Magnesia enthält, beseitigt man diese Schwierigkeiten am einfachsten durch Erhitzen des Wassers nach dem Zusatz von Baryt. Bei Wasser mit grösserem Magnesiagehalt wird man die schon von v. Pettenkofer angegebenen Vorsichtsmaassregeln beachten müssen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wassern. Da die hauptsächlich im Gebrauch befindlichen Methoden der maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure, nämlich die der directen Fällung durch eine titrirte Chlorbaryumlösung und die des Zusatzes einer gewissen überschüssigen Menge Chlorbaryums mit darauf folgender alkalimetrischer Feststellung des durch Soda in kohlensaures Salz verwandelten Ueberschusses, bei so verdünnten Schwefelsäurelösungen, wie bei Wasser aus Brunnen, und in noch höherem Grade bei Wasser aus Flüssen und Seen unbrauchbar erscheinen, weil bei solcher Verdünnung die Ausfällung zu langsam und zu unvollständig erfolgt, schlägt A. Müller*) eine Methode vor, welche sich darauf gründet, dass wenn man in neutraler Lösung ein schwefelsaures Salz successive erst mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum und dann mit einer diesem äquivalenten Menge eines chromsauren Salzes versetzt, genau so viel Chromsäure in Lösung bleibt, als der gefällten Schwefelsäure äquivalent ist, da in neutraler Lösung Chlorbaryum ebenso vollständig durch Chromsäure wie durch Schwefelsäure gefällt wird. Wird nachher die in Lösung gebliebene Chromsäuremenge ausgemittelt, so gibt dieselbe ein Maass für die zu bestimmende Schwefelsäure.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 881.

Der Verf. nimmt in der Regel für die Schwefelsäurebestimmung 50 CC. von derjenigen Wasserportion, welche zur Ermittelung der bleibenden Härte in einem grossen Reagircylinder von 150 auf 100 CC. eingekocht worden ist. Nach seinen bisherigen Erfahrungen ist das in Berlin vorkommende Wasser — und das möchte wohl auch von den meisten natürlichen Wassern anderer Orte gelten — mit wenigen Ausnahmen weit davon entfernt, eine gesättigte Gypslösung vorzustellen und zeigt dasselbe weniger Schwefelsäuregrade als Grade der bleibenden Härte. Ein nach den Graden der letzteren bemessener Zusatz von Chlorbaryum, d. h. von soviel Zehntel-Cubik-Centimeter einer Zehntel-Normallösung (12,2 Grm. Ba Cl + 2 aq. im Liter — wenn H = 1 Grm.), als Grade der (scheinbaren) bleibenden Härte (nämlich des von 75 auf 50 CC. eingekochten Wassers) gefunden worden sind, schliesst demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit einen Ueberschuss in sich. Man mischt aber das Wasser (und am besten heiss) erst dann mit der berechneten Chlorbaryumlösung, nachdem von ihm etwas mehr als das doppelte Volum des Barytzusatzes weggekocht worden ist.

Das mit Chlorbaryum gefällte Wasser lässt man bis zum nächsten Tage stehen, vermischt es darauf mit einer äquivalenten Menge Chromsäure in Form einer Lösung von reinem saurem chromsaurem Kali und mit soviel einer Ammoniaknormallösung als zur Neutralisation des Kalisalzes erforderlich ist, also $^1/_{20}$ von dem Volum der Zehntel-Chlorbaryum-Lösung, füllt es mit Wasser genau bis zu 50 CC. auf und überlässt die Mischung abermals einen Tag der Ruhe, während dessen das Absitzen des Niederschlages durch gelindes Wenden der Reagirröhre befördert wird.

Die geklärte neutrale, sowohl von Schwefelsäure als auch von Baryt befreite Chromsäurelösung untersucht der Verf. so, dass er 40 CC. davon abhebt, mit 1 CC. concentrirter reiner Salzsäure versetzt und die Intensität der entstandenen Lösung von zweifach chromsaurem Kali chromometrisch mit salzsauren Normallösungen von reinem saurem chromsaurem Kali vergleicht, was bis herab zu einer Verdünnung von $^1/_2$ Milliatom Chromsäure per Liter bei Wolkenlicht in recht befriedigender Weise geschehen kann.*)

Der Verf. fügt noch folgende Bemerkungen zu:

---

*) Vgl. die Brochüre des Verf.'s: „Das Complementär-Colorimeter". Chemnitz, G. Ernesti, 1854.

Baryumchromat ist in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure ziemlich löslich, weniger in Salmiak und in Kaliumpolychromat, wie solches durch Mischen von Chlorbaryum und Kaliumdichromat entsteht. Seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit ergibt sich theils aus der Entfärbung von neutraler Chromlösung durch Chlorbaryum, theils aus der Trübung dieser beiden Lösungen bis fast zu Verdünnungsgraden, in welchen Baryt auch nicht mehr durch Schwefelsäure gefällt wird.

Aus verdünnten Chromsäurelösungen, welche Spuren von Schwefelsäure enthalten, bildet sich auf Chlorbaryumzusatz allmählich an der Wandung des Reagirglases ein lichtgelber Anflug von mikroskopischen Schwerspathkrystallen, welche viel Baryumchromat enthalten und von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen werden. Die Empfindlichkeit der Reaction von Chlorbaryum auf Schwefelsäure wird durch Chromsäure erhöht. Ein ähnlich zusammengesetzter Niederschlag entsteht in concentrirteren Mischungen von Schwefelsäure und Chromsäure. Ein fertig gebildeter Niederschlag von Baryumsulfat wird durch einfache Berührung mit Kaliumchromat binnen einem Tage nicht merkbar angegriffen.

Das Einkochen des Wassers muss vor dem Zusatz des Chlorbaryums geschehen, weil sich letzteres sonst theilweise mit dem gelösten Calciumcarbonat zersetzen und als Baryumcarbonat abscheiden würde. Die durch das Kochen des Wassers abgeschiedenen Carbonate von Calcium und Magnesium entziehen der Lösung keine merkbare Menge Chromsäure.

Darüber, dass der Chlorbaryumzusatz wirklich ein überschüssiger war, vergewissert man sich durch die Farbe des Barytniederschlages, welcher durch eingemengtes Chromat gelblich gefärbt sein muss, oder auch durch Prüfung einiger Cubikcentimeter der über dem Niederschlage befindlichen (klaren) Lösung, nach vorheriger Ansäuerung mittels Chlorbaryums.

Bei so verdünnten Lösungen, wie die Brunnenwasser zu sein pflegen, vermeidet der Verf., wenn möglich, jede Filtration, weil die Papierfaser nicht nur auf viele Körper absorbirend wirkt, sondern auch ihr Aschengehalt fremdartige Mineralbestandtheile in Reaction bringt.

Die chromometrische Bestimmung der Chromlösung führt der Verf. bis jetzt nicht in der neutralen, sondern in der sauren Lösung aus, weil die saure Lösung ebensowohl intensiver gefärbt, als chromatisch constanter ist.

Prüfung des Weizenmehls auf einen Gehalt an Roggenmehl.

W. Danckwortt*) hat das für diesen Zweck früher von Bamihl empfohlene, von Anderen aber als unzuverlässig bezeichnete Verfahren einer neuen Prüfung unterzogen. — Das Bamihl'sche Verfahren besteht darin, dass das fragliche Mehl mit reiner (ausgegohrener und völlig ausgewaschener) Kleie und Wasser zu einem Teig angemacht wird, den man in zwei einander locker umschliessende Beutel aus seidenem Müllertuch, zwischen No. 10 und 14, bringt und unter fortwährendem Zufluss von Wasser so lange auswäscht, als das Wasser noch Stärkemehlkügelchen absondert. Aus der Beschaffenheit der zurückbleibenden Kleie, beziehungsweise des derselben beigemengten Klebers, in Bezug auf Lockerung oder Zusammenhang, soll man dann auf den Gehalt an Weizenmehl schliessen können. Der Verf. bestätigt, dass reines Weizenmehl einen fast ganz in einer Masse zusammenhängenden, Roggenmehl dagegen einen ganz lockeren und Mischungen von beiden einen aus zusammengeklebten, etwa linsengrossen Stücken bestehenden Rückstand liefern, legt auf diese Unterschiede jedoch weniger Werth, weil es nach dem Austrocknen gelingt, den Rückstand des Weizenmehls durch Drücken und Reiben des Beutels so zu verkleinern, dass es nicht mehr möglich ist, ihn von solchem aus reinem Roggenmehl zu unterscheiden. Am wichtigsten ist die quantitative Bestimmung des Rückstandes, bei deren Ausführung der Verf. das Mehl, die Kleie und den Rückstand im Beutel nach dem Auswaschen sorgfältig im Wasserbade — den Rückstand zwei Tage lang — trocknete. Die Versuche, welche der Verf. mit reinem Mehl anstellte, verliess er sehr bald, da der zurückbleibende Kleber in diesem Falle äusserst schwierig auszutrocknen war, während bei Mischungen von Mehl und Kleie ein verhältnissmässig constantes Resultat erhalten wurde, freilich nur ein verhältnissmässig constantes, da viele Umstände ein Schwanken desselben veranlassten. Vor Allem war es der dem inneren Beutel äusserlich anhängende Kleber, dessen Entfernung durch Abwaschen sich nicht vollständig und gleichmässig bewerkstelligen liess. Dazu kamen noch einige andere Verlustquellen, so dass das Verfahren kein absolut genaues Resultat erwarten liess. Es ergab sich Folgendes: 10 Grm. Roggenmehl mit 1 Grm. Weizenkleie gemischt, gaben in seidenen Beutelchen von Müllertuch No. 12, wie oben angegeben, ausgewaschen, nach Abzug des Gewichtes des Beutels und der Kleie

*) Archiv der Pharm. [II] Bd. 145, p. 47.

einen Rückstand von 0,5 bis 0,8 pC.

reines Weizenmehl, ebenso behandelt . . . . . « « « 7,0 bis 8,0 pC.

Mischungen von 7,5 Grm. Roggenmehl mit 2,5 Grm. Weizenmehl einen Rückstand von 1,0 bis 2,0 pC.

Mischungen von 5 Grm. Roggenmehl mit 5 Grm. Weizenmehl einen Rückstand von . 3,0 bis 3,5 pC.

Diess waren die Durchschnittsresultate von je drei Proben der Mehlsorten und je drei Proben der Mischungen.

Bei Betrachtung der Mehlsorten unter dem Mikroskop sieht man auf einzelnen Körnern des Roggenstärkemehls die Längs- und kreuzförmigen Spalten, aber nicht auf allen, weshalb es der Verf. für sehr misslich hält, daraufhin einen Unterschied der beiden Mehlsorten aussprechen zu wollen. Aufgefallen ist dem Verf. noch, dass die Stärkekügelchen des Weizenmehls bei der Einwirkung sehr verdünnter Jodtinctur unter dem Mikroskop schneller und intensiver blau gefärbt werden, als die des Roggenmehls. Er lässt es zwar noch unentschieden, ob diese Beobachtung vielleicht ein Resultat subjectiver Täuschung oder verschiedener Feinheit des Mehls sei, hält es aber doch nicht für unwichtig, diesen Punct der Aufmerksamkeit Anderer zu empfehlen.

Zur Unterscheidung ungefälschten Rothweins vom künstlich gefärbten bedienen sich Cottini und Fantogini*) der Salpetersäure. 50 CC. des zu prüfenden Rothweins werden mit 6 CC. Salpetersäure von 42⁰ B. gemischt und auf 90 bis 95⁰ erhitzt. Der natürliche Wein zeigt unter diesen Umständen selbst nach einer Stunde keine Veränderung, während die künstlich gefärbten innerhalb 5 Minuten ihre Farbe verlieren.

Zur Prüfung des Broms auf einen Chlor- und Jodgehalt. Die bisher geübten Methoden für die Prüfung des Broms **) sind ganz vortrefflich, aber auch etwas umständlich und deshalb für Pharmaceuten und Droguisten weniger geeignet, weshalb H. Hager ***) andere Methoden vorschlägt, von denen die auf Jod äusserst weitgehende Resultate liefert,

---

*) Annali di Chimica appl. alla Medicina durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 3, p. 914.

**) Duflos, Handb. der angewandt. pharmaceut. u. technisch-chem. Analyse. 1871, p. 108.

***) Pharm. Centralh. Bd. 12, p. 41.

während die auf Chlor dasselbe nur angibt, wenn es in etwas grösserer Menge als in Spuren im Brom vorkommt, was aber auch genügt, da ein ganz chlorfreies Brom eine Seltenheit ist, und im Handel kaum vorkommen dürfte.

In einem Glasfläschchen mit Glasstopfen schüttelt man etwa 5 CC. des Broms mit dem dreifachen Wasservolum, und sodann etwa 5 CC. der gesonderten wässerigen, sorgsam vor Licht zu schützenden Flüssigkeit in einem Reagirglase mit einem gleichen Volumen Aether und sondert den nun farblosen wässerigen Theil — mit Hülfe eines Scheidetrichters — von der gelben Aetherschicht, um ihn nochmals mit dem halben Volumen Aether durchzuschütteln und wiederum von der Aetherschicht zu trennen. Man kocht dann die wässerige Flüssigkeit so lange, bis ihre Siedetemperatur bei 100° angelangt ist, oder bis sich kein Aethergeruch mehr wahrnehmbar macht. Reagirt sie nun sauer, so ist die Anwesenheit von Salzsäure oder von Chlor im Brom mehr als wahrscheinlich *). Zur weiteren Prüfung versetzt man die gekochte Flüssigkeit mit 3 bis 4 Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und, nach kräftigem Schütteln, noch mit 7 bis 9 CC. Ammonsesquicarbonatlösung (vgl. pag. 341), kocht ungefähr 3 Minuten lang, lässt, falls der Niederschlag nicht ganz verschwunden ist, absitzen, decantirt die klare ammoniakalische Lösung, verdampft sie in einem Porcellanschälchen bis auf ein kleines Volumen, nimmt den Rückstand mit ungefähr 10 CC. Wasser auf und übersättigt mit Salpetersäure. War Chlorsilber von dem kohlensauren Ammon gelöst, so wird sich dasselbe wieder abscheiden. Eine nur schwache, opalisirende Trübung rührt möglicher Weise nur von Bromsilber her. Dieses Prüfungsverfahren beruht auf der Löslichkeit des Chlorbroms im Wasser und dem Verhalten des Aethers gegen diese Lösung, der derselben nach dem Verf. das Brom entzieht und das Chlor als Salzsäure im Wasser zurücklässt, ferner auf dem p. 341 erwähnten Verhalten von Chlor- und Bromsilber gegen eine Ammonsesquicarbonatlösung.

Um auf Jod zu prüfen, schüttelt man 4 bis 5 CC. des mit dem Brom geschüttelten und abgegossenen Wassers in einem nicht zu engen Reagircylinder mit etwa 4 CC. Aether, so dass nach dem Absitzen die

*) Ganz reines Brom liefert solche saure Flüssigkeit nicht, aber es gibt noch andere unbestimmte Verunreinigungen des Broms, welche, wenn dasselbe, wie oben angegeben, behandelt wird, eine Bildung von Bromwasserstoff verursachen können.

untere wässerige Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint und erhitzt mit Vorsicht unter mässigem Agitiren der Flüssigkeitssäule bis die Aetherschicht allmählich verdampft ist. Am Ende dieser Verdampfung färbt sich die vorher farblose, wässerige Lösung gelb bis bräunlich, wenn Jod gegenwärtig ist. Ist aller Aether verdampft, so hängt man mit Hülfe eines Korkes einen feuchten Streifen Stärkekleisterpapier in den leeren Raum des Cylinders und hält die Flüssigkeit darin gut heiss. Der Papierstreifen färbt sich bei Gegenwart von Jod bald violett oder blau. Bei Abwesenheit von Jod ist die wässerige Flüssigkeit nach dem Verdampfen der Aetherschicht farblos. Es beruht die beschriebene Methode auf der Auflöslichkeit des Bromjods in Wasser und Aether, sowie auf der leichteren Verdampfung des Broms mit dem Aether, nach welcher noch weniger flüchtiges Bromjodid, freies Jod in Lösung haltend, zurückbleibt.

Zur Erkennung des Benzols. Zur Erkennung und Unterscheidung des ächten Benzols von demselben ähnlichen und unter gleichem Namen im Handel vorkommenden, aus Petroleum oder Photogen etc. dargestellten Falsificaten empfiehlt J. Brandberg*) eine Probe der Flüssigkeit in einem Proberöhrchen auf ein kleines Stück Pech zu giessen, welches sich in ächtem Benzol fast sofort zu einer theerartigen Flüssigkeit auflöst, während unächtes davon, selbst nach mehreren Stunden, kaum gefärbt wird.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit. F. Stolba**) bestimmt bei Analysen käuflicher Graphitsorten für technische Zwecke den Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung desselben an der Luft unter Anwendung einer einfachen Bunsen'schen Lampe und macht darauf aufmerksam, dass die Verbrennung von einigen Grammen Graphits gar nicht so schwierig sei, als man gewöhnlich annehme, wenn nur die Bedingung erfüllt werde, den Graphit bei der grösstmöglichen Hitze der Luft auszusetzen. — Verf. setzt den fein zertheilten, entwässerten Graphit (ungef. 0,5 Grm.) in einem Platintiegel, welcher mit einem durchbohrten, übergreifenden Deckel bedeckt wird, der stärksten Hitze der Lampe aus. Die runde Oeffnung in der Mitte des Deckels des Verf.'s hat einen Durchmesser von 5 MM. Der Tiegel erhält eine Neigung, und wird so mit dem Deckel bedeckt, dass seine Oeffnung etwa zu $^1/_4$ unbedeckt bleibt.

*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 34, p. 214.

**) Abhandl. d. kön. böhm. Gesellsch. d. Wissensch. durch Dingler polyt. Journ. Bd. 198, p. 213.

Hierdurch entsteht ein lebhafter Luftzug im Tiegel und der Kohlenstoff verbrennt im Laufe von 3 bis 4 Stunden vollständig, wenn man die Oberfläche des Graphits zeitweilig durch vorsichtiges Drehen des Tiegels oder durch Mischen mit einem Platindraht erneuert.

Als eine Annehmlichkeit dieser Methode hebt der Verf. den Umstand hervor, dass die Mineralstoffe des Graphits in einer Form zurückbleiben, welche ihre genaue Untersuchung ermöglicht, was von grosser Wichtigkeit sei, da die Beschaffenheit der Beimengungen des Kohlenstoffs im Graphit in manchen Fällen über dessen Anwendbarkeit entscheiden.

Versuche, die Verbrennung des Graphits im Platintiegel durch Zuleitung von Sauerstoff zu beschleunigen, gaben kein günstiges Resultat, weil die Mineralstoffe entweder mit dem Gasstrome zum Theil fortgerissen wurden, oder darin zu Kügelchen schmolzen, welche in ihrem Inneren Graphit einhüllten.

Da der Platintiegel bei anhaltendem Glühen einen Gewichtsverlust erleidet, so muss dieser bestimmt und in Rechnung gebracht werden. Schliesslich macht der Verf. noch darauf aufmerksam, dass die beschriebene Methode den Kohlenstoff etwas zu hoch angibt, weil manche Graphitsorten nur bei sehr anhaltendem Glühen vollständig zu entwässernde Silicate und andere, namentlich die schuppigen, Glimmer enthalten, welcher wegen seines Fluorgehaltes beim Glühen etwas Fluorsilicium entwickelt.

Zur Bestimmung des Schwefels, Phosphors und Siliciums im Roheisen. E. Richters*) hat einige der für die Bestimmung der genannten Elemente im Roheisen üblichen Methoden mit einander verglichen.

Was zunächst die Bestimmung des Schwefels anbetrifft, so verfuhr er theils nach G. Lippert**), — Auflösen in Salzsäure, Absorption des Schwefelwasserstoffs durch alkalische Bleilösung und Bestimmung des Schwefels im gefällten Schwefelblei — theils nach W. F. Gintl***) — Auflösen in möglichst neutralem Eisenchlorid, Schmelzen des Rückstandes mit Salpeter und Soda und Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Er erhielt bei verschiedenen Analysen folgende Resultate an Procenten Schwefels:

---

*) Dingler, polyt. Journ. Bd. 197, p. 168.
**) Diese Zeitschr. Bd. 2, p. 39.
***) Diese Zeitschr. Bd. 7, p. 427.

A nach Gintl, B nach Lippert, ohne Berücksichtigung des Schwefelgehaltes in dem beim Behandeln des Eisens mit Salzsäure verbliebenen Rückstande, C Schwefelgehalt dieses Rückstandes, — bestimmt durch Schmelzen mit Salpeter und Soda, — D Summe von B u. C.

A	B	C	D
0,0604	0,0333	0,0230	0,0563
0,0604	0,0300	deutl. Reaction, quant. nicht bestimmt	
0,0133	Spur	0,0090	—
0,0302	0,0150	0,0140	0,0290.

Da hiernach, wie auch R. Fresenius *) schon hervorgehoben, bei dem Lippert'schen Verfahren der Rückstand vom Auflösen des Eisens, namentlich bei schwefelarmen Sorten, stets noch geprüft werden muss, gibt der Verf. dem von Gintl den Vorzug, weil es einfacher sei und zugleich die Bestimmung des Phosphors ermögliche.

Ist nämlich die Fällung der Schwefelsäure als Barytsalz erfolgt, der Ueberschuss des Fällungsmittels als schwefelsaures Salz wieder entfernt, das Filtrat mit Ammon übersättigt und durch Schwefelammonium vom Mangan befreit, so kann man die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur niederschlagen.

Verf. bestimmte hiernach den Phosphorgehalt der Eisensorten. Bevor die Fällung des schwefelsauren Baryts erfolgte, war die Flüssigkeit zur Beseitigung der gelösten Kieselsäure, im Wasserbade eingedampft worden. Ebenso wurde das Eisenoxyd, welches nach Oxydation des im Eisenchlorid unlöslichen Rückstandes verblieb, in Salzsäure gelöst und durch Eindampfen die in demselben enthaltene Kieselsäure abgeschieden. Beide Kieselsäuremengen repräsentirten die ganze Menge des in dem ursprünglichen Rückstande enthaltenen Siliciums. — Die Resultate seiner Versuche verglich der Verf. mit dem Ergebniss von Analysen, ausgeführt nach Methoden, wie sie R. Fresenius**) beschreibt. Er fand folgende Procente von Phosphor und Silicium.

Nach Gintl.		Nach Fresenius.	
P.	Si.	P.	Si.
0,103	1,180	0,089	3,640
0,095		0,100	
	0,616		3,235
0,095	0,521	0,084	1,632.

*) Anleit. z. quant. chem. Anal. 5. Aufl. p. 823.

**) Ebendas. p. 826 u. 828.

Hiernach gibt die nach der Gintl'schen Methode ausgeführte Phosphorbestimmung recht brauchbare Resultate, wogegen die Siliciumbestimmungen durchweg viel zu niedrig ausfielen, so dass sich das in Frage stehende Verfahren zur Bestimmung des letzteren Elementes, wenigstens für siliciumreiches Roheisen, nicht eignen dürfte.

Ueber die Nachweisung von Dextrin im Rohzucker. C. Scheibler*) erhielt bei der öfter wiederholten vollständigen und sorgfältigen Analyse eines im Handel vorkommenden Rohzuckers für die Summe des Wassers, der Salze und des Zuckers etwas mehr als 100 Proc., wonach dieser Zucker auffallender Weise ausser Rohrzucker keine anderen organischen Substanzen zu enthalten schien. Diese Thatsache war an und für sich unwahrscheinlich und früher weder vom Verf., noch von Anderen beobachtet. Der in Rede stehende Zucker reducirte, wenn auch in geringem Grade, die Fehling'sche Kupferlösung, wodurch das Resultat der Analyse noch räthselhafter wurde, da ein Gehalt an Invertzucker das Drehungsvermögen hätte vermindern müssen, statt zu erhöhen, ein Umstand, der anzunehmen zwang, dass ein Körper von höherem optischem Rotationsvermögen nach rechts vorhanden sein müsse, als welchen der Verf. schliesslich Dextrin auffand. Versuche mit verschiedenen Dextrinsorten des Handels angestellt, zeigten, dass eine Beimischung von 0,5 Proc. dieses Körpers in einem beliebigen Rohzucker, dessen Drehungsvermögen um 1,1 bis 1,2 Proc. zu erhöhen vermag, und dass ein solcher Zusatz durch die gewöhnlichen, vor den Polarisationsversuchen angewandten Klärungsmittel, namentlich durch basisch essigsaures Bleioxyd, nicht beseitigt wird.

Zur Nachweisung des Dextrins im Zucker sind nicht alle Reactionen des ersteren anwendbar, weil andere, im Rohzucker vorkommende Substanzen dieselben illusorisch machen; insbesondere gilt diess von den Reactionen, welche alkoholische Bleilösungen, sowie Salze metallischer Säuren hervorrufen, Reactionen, welche ebenso oft richtig sein als täuschen können. Es haben sich nur zwei Reagentien für die Nachweisung von Dextrin im Rohzucker bewährt, nämlich starker Alkohol und Jodlösung. Ersterer fällt bekanntlich das Dextrin aus seinen wässerigen Lösungen, und zwar als zähes, fadenziehendes Gerinnsel, wenn die Dextrinlösung concentrirt ist; in verdünnten Lösungen aber, wie sie namentlich

*) Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zollv. durch deutsch. Gewerbezeitung. Bd. 36, p. 36.

hier in Betracht kommen, bewirkt starker Alkohol nur eine mehr oder weniger bemerkliche milchige Trübung. Wenn jedoch starker, etwa 90 bis 95procentiger Alkohol in einer concentrirten Zuckerlösung, in welcher Dextrin zu vermuthen ist, eine Trübung bewirkt, so darf diese nicht immer als von Dextrin herrührend angesehen werden, denn mancher salz- und besonders gypsreiche Rohzucker kann hierbei ebenfalls eine Trübung geben. Der Alkohol ist somit kein absolutes, sondern nur ein bestätigendes Reagens für das Vorkommen von Dextrin im Rohzucker.

Die Auflösungen der meisten Dextrinsorten des Handels geben, nach Biot und Persoz, mit wenig wässeriger Jodlösung versetzt, eine characteristische, weinrothe bis purpurrothe Färbung, die mitunter auch tief violettroth ausfällt. Rohzuckersorten, deren Lösungen mit Jod eine solche Färbung zeigen, enthalten bestimmt Dextrin; leider ist aber diese Reaction aus dem Grunde nicht immer völlig entscheidend, weil Dextrinsorten vorkommen, welche durch Jodlösung keine der vorbemerkten Färbungen annehmen. Wahrscheinlich zeigen nur diejenigen Dextrinsorten, welche noch geringe Mengen von zwischen dem ursprünglichen Stärkmehl und dem eigentlichen Dextrin liegenden Zwischenproducten enthalten, die Jodreaction, während völlig reinem Dextrin diese Reaction nicht zukommt. Diese die Jodreaction zeigenden Dextrinsorten sind nun aber gerade die mit einem hohen Drehungsvermögen behafteten Producte, während die durch vollkommene Umwandlung der Stärke erzielten Sorten zwar keine Zwischenproducte (lösliche Stärke?), dafür aber mehr oder weniger Traubenzucker von erheblich geringerem Drehungsvermögen, als dem Rohzucker entspricht, enthalten und demzufolge als Zusätze für Rohzucker offenbar weniger geeignet sind.

Ausser dem Verhalten dextrinhaltiger Rohzuckersorten gegen Alkohol und Jodlösung können noch als Anzeichen dienen: 1) der vielen Dextrinsorten eigenthümliche Geruch nach Brod, welcher sich auch an dem damit versetzten Zucker kundgibt; 2) der Umstand, dass absichtlich mit Dextrin versetzter Rohzucker sich stets viel schwieriger durch Bleiessig klären lässt und leichter trübe Filtrate liefert als dieselbe Zuckersorte im dextrinfreien Zustande; 3) dass man bei Besichtigung mit der Lupe mitunter, bei nicht sorgfältiger Mischung, feuchte, schleimige und klebrige Klümpchen findet, die man auslesen und auf ihr Verhalten gegen Alkohol und Jodlösung besonders prüfen kann.

Um nun einen verdächtigen Rohzucker auf Dextrin zu prüfen, löst man etwa 13 Grm. desselben in 50 CC. Wasser, filtrirt, gibt einen Theil

der Lösung in ein Reagensglas und versetzt mit ungefähr der vierfachen Menge Alhohol von 90 bis 95 Proc., wodurch bei Anwesenheit von auch nur 0,5 Proc. Dextrin eine deutliche milchige Trübung entstehen wird. Gibt alsdann eine andere Probe der filtrirten Zuckerlösung auf Zusatz einiger weniger Tropfen Jodlösung eine der oben genannten Färbungen, so ist der Nachweis des Dextrins dadurch unzweifelhaft geführt. Die übrigen Merkmale, als Brodgeruch, schwieriges Klären mit Bleilösung etc. sind dann weniger wichtig, aber zur Bestätigung immer beachtungswerth.

Die vom Verf. benutzte Jodlösung wurde hergestellt durch Auflösen von 0,1 Grm. Jod und 1,5 Grm. Jodkalium in wenig Wasser und Verdünnen der Flüssigkeit auf 100 CC. Zu bemerken ist übrigens, dass beim Zusatz dieser Lösung zu einer alkalischen Auflösung von Rohzucker die ersten Tropfen verschwinden und die Dextrinreaction erst bei weiterem Zusatz unter Umschütteln eintritt, so wie, dass die durch Dextrin hervorgerufene Färbung nach einigen Minuten immer wieder verblasst oder wegbleicht, um durch neue Jodlösung abermals zu erscheinen.

Die Nachweisung des Dextrins hat in den Fällen, wo Dextrinsorten verwendet wurden, welche die Jodreaction zeigen — und diess dürfte immerhin wegen des hohen Drehungsvermögens derselben nach rechts der Fall sein — keine Schwierigkeit. Der Verf. hat für seine Versuche keine Handelssorte erhalten können, denen diese Reaction fehlte, wird aber, sobald er in den Besitz solcher Proben gelangt, auch auf die Nachweisung dieser Dextrinsorten sein Augenmerk richten und dann weiter Bericht erstatten.

Es würde auch nicht schwer sein, in indirecter Weise den Dextringehalt eines Rohzuckers dadurch festzustellen, dass man den wirklich vorhandenen Zucker in Invertzucker überführte und denselben mit alkalischer Kupferlösung quantitativ bestimmte, wodurch dann eine geringere Menge Zucker gefunden werden müsste, als der optisch ermittelten entspricht. Auch dürften in gleicher Weise schon Polarisationsversuche erwünschten Aufschluss geben, weil nach der Invertirung die Linksdrehung erheblich geringer ausfallen muss, als dem Zuckergehalte entspricht. Der Verf. hofft in nächster Zeit die Resultate weiterer in dieser Richtung angestellter Versuche veröffentlichen zu können.

Zur chemischen Erkennung der violetten Zeugfarben, welche in verschiedenen Tönen mit Anilinviolett (als wasserlösliches »Neuviolett«, als Hofmann's- und als Perkin's-Violett), mit Orseille (als Extract, Persio oder französischem Purpur), sei es ohne Zusatz, sei es unter Mit-

anwendung von Indigcarmin oder Blauholz, sodann mit Alkanna, mit Blauholz (»Holzviolett«), mit Küpenblau und Blauholz oder Anilinviolett oder Fuchsin oder Orseille (»Aechtviolett«, Küpenviolett), mit Indigcarmin und Fuchsin (Carminviolett), mit Krapp oder Krapp-Präparaten und Eisenbeize (Krappviolett, nur auf Druckartikeln) hergestellt werden, empfiehlt W. Stein*) folgenden systematischen Gang:

Man erwärme mit Schwefelammonium. Der Stoff wird

1) entfärbt. Wasserlösliches Anilinviolett und Carminfuchsin. Man koche mit Weingeist. Dieser färbt sich

a) violett: Wasserlösliches Anilinviolett.

b) roth: Carminfuchsin.

2) braunroth: Perkin's-Violett, Hofmann's-Violett. Man übergiesse mit verdünnter Salzsäure, ohne zu erwärmen. Die Flüssigkeit färbt sich

a) gelblich, der Stoff vorübergehend grünlich: Hofmann's-Violett.

b) bläulichroth; die Farbe des Stoffes wird nur wenig verändert: Perkin's Violett.

3) olivenbraun: Alkannaviolett.

4) nicht merklich verändert. Orseilleviolett, Küpenorseilleviolett, Holzviolett, Küpenviolett, Küpenholzviolett, Krappviolett. Man koche mit Weingeist. Derselbe färbt sich

a) rosa oder braungelb und wird auf Zusatz von Ammoniak violett: Orseilleviolett, Küpenorseilleviolett. Man erwärme mit Chloroform, welches sich bei Gegenwart von Küpenorseilleviolett bläulich färbt;

b) nicht merklich: Küpenviolett, Holzviolett, Küpenholzviolett und Krappviolett. Man erwärme mit verdünnter Salzsäure. Dieselbe färbt sich

α) roth: Holzviolett, Küpenholzviolett. Man erwärme mit Chloroform, welches bei Gegenwart von Küpenholzviolett sich bläulich färbt;

β) nicht, oder gelblich: Krappviolett.

Der Verf. führt sodann noch einige bestätigende Versuche an, aus denen wir noch Folgendes entnehmen. Anilinviolett charakterisirt sich als solches dadurch, dass Weingeist beim Kochen sich stark damit färbt, Orseilleviolett, welches allein darin mit dem Anilinviolett übereinstimmt,

*) Polyt. Centralbl. 1870, p. 1504. — Vgl. auch diese Zeitschr. Bd. 9, p. 128.

ist leicht durch sein Verhalten gegen Schwefelammonium zu unterscheiden. Ueber Alkannaviolett, welches unter Umständen ebenfalls in Weingeist löslich ist, siehe unten. Das in Wasser lösliche Anilinviolett wird von wässeriger schwefliger Säure bei mehrstündiger Berührung in Blaugrau verwandelt, während die beiden anderen Violette nur einen mehr rothen Ton annehmen. Carminfuchsin zeigt nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol das Verhalten des Indigcarmins *). Alkannaviolett wird von kochendem Weingeist wenig, nach Zusatz von Salzsäure jedoch reichlich, mit Carmoisinfarbe aufgelöst. Der Abdampfungsrückstand dieser Lösung löst sich in Chloroform, Essigsäurehydrat, Benzin und Schwefelkohlenstoff unter Zurücklassung eines blauen Körpers. In Schwefelsäurehydrat löst sich jener Abdampfungsrückstand mit rothvioletter Farbe; von Barytwasser wird er indigoblau gefärbt, dieselbe Farbe zeigt die ammoniakalische Lösung.

Bei der Prüfung auf Holzviolett ist es wichtig, die Salzsäure in verdünntem — nicht in concentrirtem — Zustande anzuwenden, weil concentrirte Salzsäure sich auch mit Alkannaviolett rosa färbt und dadurch zu Unsicherheiten Veranlassung geben könnte.

Krappviolett liefert, mit schwefelsaurer Thonerde erwärmt, eine schön blaurothe Flüssigkeit, welche jedoch nicht immer die früher **) erwähnte Fluorescenz erkennen lässt. Behandelt man die Probe nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium, so wird die Farbe schwarz. Nach dem Auswaschen, wobei die violette Farbe gewöhnlich wieder zum Vorschein kommt, geht diese durch Ferridcyankalium unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure beim gelinden Erwärmen in unreines Blau über.

Bezüglich des Orseillevioletts verweist der Verf. noch auf das, was er bei der Prüfung auf rothe Zeugfarben bemerkt hat. ***)

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Oxydation der aromatischen Verbindungen im Thierkörper. M. v. Nencki †) fügt den älteren Untersuchungen über diesen Gegenstand folgende neue Thatsachen hinzu:

---

*) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 130.

**) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 519.

***) Ebendaselbst Bd. 9, p. 520.

†) Arch. f. Anat. u. Physiol. 1870, p. 399.

1) S a l i g e n i n. $C_6 H_4 . OH. CH_2 OH$, wird im Organismus in Salicylursäure $C_9 H_9 N O_4$ verwandelt, nachdem es wohl zunächst zu Salicylsäure oxydirt wurde. N e n c k i nahm täglich 5—7 Grm. in kleinen Mengen ein und versetzte den innerhalb der nächsten 48 Stunden entleerten Urin sogleich nach dem Entleeren mit einer zur vollständigen Fällung ungegenügenden Menge von Bleizucker, dampfte das Filtrat ein, zog den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und erschöpfte den concentrirten Auszug mit Schwefelsäure und Aether. Der erhaltene, gelbe und saure Syrup erstarrte im Vacuum zu feinen Nadeln, die nach dem Entfärben mit Kohle und Aether umkrystallisirt wurden. Die Krystalle gaben bei der Elementaranalyse die Zusammensetzung der Salicylursäure. Fällt man den Harn nicht mit Bleizucker, sondern behandelt man den durch Eindampfen gewonnenen Extract sogleich mit Säure und Aether, so erhält man neben Salicylursäure auch Salicylsäure. Die letzten Mengen der Salicylursäure wurden, wie die Reaction des Urins mit Eisenchlorid ergab, erst 40 Stunden nach dem Genuss der letzten Portionen Saligenin ausgeschieden.

2) P h t a l s ä u r e. Nach Darreichung von Phtalsäure erhielten S c h u l t z e n und G r ä b e aus dem Urin eine ungemein lösliche, schwer krystallisirende stickstoffhaltige Säure. N e n c k i erhielt in Versuchen mit Menschen negative Resultate; aus dem Harn eines Hundes, der 1,5 Grm. Phtalsäure bekommen hatte, wurden nach dem Fällen mit Bleiessig, Behandeln mit $H_2 S$ etc. Krystalle von unveränderter Phtalsäure wieder erhalten.

3) T y r o s i n. Hunde, welche bis zu 20 Grm. Tyrosin erhielten, schieden im Urin weder Hippursäure, noch eine andere aromatische Carbonsäure aus, dagegen aber waren im Urin wie im Koth grosse Mengen unverändertes Tyrosin vorhanden. Tyrosin verlässt also den Organismus gerade so unverändert, wie die Hippursäure, und kann man daher wohl unterstellen, dass der normale Gehalt des Harns an Hippursäure nicht von der im Eiweiss als Tyrosin enthaltenen aromatischen Gruppe stammen kann. Da jedoch S t ä d e l e r und ich gefunden haben, dass Eiweiss beim Behandeln mit übermangansaurem Kali in alkalischer Flüssigkeit nicht ganz unerhebliche Mengen von Benzoësäure liefert, so lässt sich die Quelle der im Urin normal vorkommenden Hippursäure dennoch ungezwungen auf die Albuminate zurückführen. (N.)

4) M e n a p h t o x y l s ä u r e konnte nach dem oben bei dem Sali-

genin beschriebenen Verfahren unverändert aus dem Urin wieder gewonnen werden.

5) Benzoësäure. Nach zweitägigem innerlichem Gebrauch von 15 Grm. benzoës. Natron täglich enthielt der Urin des fraglichen Mannes nur Hippursäure, als aber die tägliche Dosis auf 20 Grm. gesteigert wurde, enthielt der Urin auch unveränderte Benzoësäure.

Ueber die Ausscheidung der Alkalisalze aus dem Urin. Salkowsky*) hat seit $1\frac{1}{2}$ Jahren an Gesunden und Kranken eine Reihe von Untersuchungen über die Ausscheidung der Alkalisalze durch den Urin durchgeführt, die zu folgenden beachtenswerthen und interessanten Resultaten geführt hat.

1. Unter den normalen Verhältnissen ist der Urin das einzige Secret, durch das erhebliche Mengen von Alkalisalzen aus dem Körper entfernt werden.

2. Unter den gewöhnlichen Ernährungsverhältnissen übersteigt bei Gesunden und Entfieberten die Menge des ausgeschiedenen Natrons stets die des Kalis.

3. Beim Fieber findet das Umgekehrte statt. Das Natron tritt sehr erheblich gegen das Kali zurück, ja verschwindet oft bis auf ein Minimum.

4. Die absolute Menge des Kalis ist im Fieber um das drei- bis vierfache, ja siebenfache grösser als in der fieberfreien Zeit.

5. Es liegt kein Grund vor, eine Retention von Kalisalzen im Fieber anzunehmen; eine Retention von Natronsalzen ist hier in manchen Fällen von fieberhaften Krankheiten in hohem Grade wahrscheinlich.

6. Unter Umständen (Typhus) schlagen, trotz reichlicher Diurese, die Alkalisalze ihrem grösseren Theil nach die Ausscheidung auf der Darmoberfläche ein.

7. Es lässt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Erhöhung des Stoffwechsels im Fieber vorzugsweise die Gewebe betrifft, in deren Asche das Kali über das Natron überwiegt.

Bei der hohen physiologischen Bedeutung, welche den Kalisalzen nicht mehr abgesprochen werden kann, wäre es im höchsten Grade interessant ihre Verbreitung im Organismus, sowie das Verhalten derselben in möglichst verschiedenen pathologischen Zuständen durch ausgedehnte Untersuchungsreihen weiter aufzuklären. (N.)

---

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1871. p. 289.

Ueber Peptonurie. Schon vor mehreren Jahren hat Gerhardt *) das Vorkommen eines Eiweisskörpers im Urin beobachtet, der durch Kochen nicht gerinnt und durch Zusatz starker Mineralsäuren nicht ausgeschieden wird, der sich aber, wenn durch Alkohol ausgeschieden und wieder in Wasser gelöst, durch eine Reihe bezeichnender Reactionen erkennen lässt; so durch die Xanthoprotein-Kupferoxydkaliprobe, durch Fällung mit Essigsäure und Ferrocyankalium etc. Dieser fragliche Körper fand sich theils isolirt, theils als Vorläufer oder Nachzügler gewöhnlicher Albuminurie im Harn. Die angegebenen Reactionen kommen aber dem Pepton von Meissner zu, und auch schon früher fand einmal Pavy, dass aus dem Urin eines Tuberculösen zeitweise viel Eiweiss durch den Dialysator von Pergamentpapier ging, was gerade für Pepton, im Gegensatz zum gewöhnlichen Eiweiss bezeichnend ist. Neuerdings endlich ist von Schultzen und Riess bei acuter Phosphorvergiftung wiederholt Pepton (richtiger, wie die Verfasser selbst angeben, peptonähnliche Körper N.) im Urin nachgewiesen worden.

Die Bedingungen, unter denen Pepton angetroffen wird, stimmen darin überein, dass tiefeingreifende Störungen des Stoffwechsels stattfinden und zwar solche, die mit stark vermehrter Harnstoffausscheidung verbunden sind, oder die auch das Auftreten von Leucin, Tyrosin etc. zur Folge haben. In den Fällen von Gerhardt handelte es sich um fiebernde Kranke mit Diphtheritis, Typhus, Pneumonie, einmal auch um Phosphorvergiftung. Man könnte das Pepton des Urins als das im Magen durch die Pepsineinwirkung gebildete, im Blut aber unverändert gebliebene Pepton auffassen. Wenn man die Albuminurie fast ganz als Symptom abnormer Druckverhältnisse in der Nierenarterie aufzufassen hat, so dürfte die Peptonurie, sofern sie auf tiefgehende Störungen des Stoffwechsels hinzeigt, noch grösseres Interesse als jene, beanspruchen. Die nächste Aufgabe ist, feste und leicht brauchbare Methoden zur Nachweisung dieses interessanten Körpers zu ermitteln,

Untersuchung von Blut und Urin in der Leukämie. Bei den Untersuchungen des Urins gelang es E. Reichardt **) nicht, Hypoxanthin nachzuweisen. Harnstoff und Harnsäure fanden sich in reichlichen, jedoch normalen Verhältnissen vor; die Menge der Harnsäure ist gegen-

*) Prager Vierteljahrsschr. Bd. 110, p. 49.

**) Archiv der Pharmacie. Bd. 195, p. 142.

über dem Harnstoff etwas gesteigert, eine bei Leukämie oft beobachtete Erscheinung.

Von dem frisch entnommenen Blute standen zwei Proben zur Verfügung, wovon die eine leider nicht auf Hypoxanthin geprüft werden konnte, die zweite war sofort nach Entnahme mit Alkohol versetzt worden. — Die erste Probe wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kochen von den Eiweisskörpern befreit. Die sich leicht scheidende Flüssigkeit gab mit Salpetersäure keinen Niederschlag, dagegen mit Gerbsäure eine reichliche Leimfällung, dessen Gegenwart überhaupt durch die verschiedenen Reactionen erwiesen wurde. Eine weitere Abscheidung eines eiweissähnlichen Körpers (Scherer) konnte nicht nachgewiesen werden.

Im Destillat mit Schwefelsäure liess sich Essigsäure mit Sicherheit, dagegen keine Ameisensäure entdecken. Die Prüfungen auf Milchsäure blieben zweifelhaft. Die zweite, gleich mit Alkohol versetzte Blutmenge betrug etwa 30 Grm. Die alkoholische Flüssigkeit war klar und ziemlich farblos. Das Filtrat wurde im Wasserbade verdunstet, die gewonnene Blutmasse aber nach Scherer in kochendes Wasser eingetragen und die nun coagulirten Theile gleichfalls durch Filtriren getrennt. Die zuerst erhaltene alkoholische Lösung ergab sehr wenig Rückstand, mit demselben wurde das wässerige Filtrat der Blutmasse vereint und abermals zur Trockne im Wasserbade gebracht. Der Rückstand wurde mit starkem Alkohol behandelt, wodurch eine erste flockige Abscheidung eintrat. Abfiltrirt löste sich letztere bis auf wenige Flocken Eiweiss völlig in Wasser auf und ergab 0,123 Grm. Leim, wenigstens stimmten die bekannten Reactionen völlig damit überein. — Das alkoholische Filtrat wurde verdunstet und der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt, wodurch ein gelbes Pulver sich abschied, welches auf gewogenem Filter gesammelt nach dem Trocknen bei 100° C. 0,055 Grm. ergab. Die Prüfung mit Salpetersäure und Kali ergab unzweifelhaft die Reactionen auf Hypoxanthin. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wurde destillirt und lieferte ein Destillat, in welchem sich Ameisensäure mit Sicherheit, Essigsäure dagegen nur zweifelhaft nachweisen liess.

Der Destillationsrückstand wurde mit reinem kohlensaurem Kalk neutralisirt und das wässerige Filtrat zur Trockne verdunstet. In dem Rückstande liessen sich mikroskopisch keine Krystalle von milchsaurem Kalk erkennen, auch traten sonst keine Reactionen auf Milchsäure ein, dagegen hinterblieb in reichlicher Menge ein anderer, stickstoffhaltiger Körper, dessen Eigenschaften genau mit einem Zersetzungsproduct des

Albumins übereinstimmten, welches Theile bei der Einwirkung von Kali erhielt und das Reichardt als Albukalin bezeichnet. Unter den Zersetzungsproducten der Einwirkung von Kali auf Albumin und Vitellin fand Theile einen Körper, welcher in absolutem Alkohol schwer, in starkem Weingeist (90 Proc.) vollständig löslich war; die Menge desselben mochte wohl 12—15 Proc. des gewonnenen Vitellins betragen. Dieser Körper stellt getrocknet eine bröcklige braune Masse dar, verbrennt mit dem Geruch der Eiweisskörper und zeigt sich, in dünnen Schichten eingetrocknet, unter dem Mikroskop krystallinisch, den bekannten Efflorescenzen von Salmiak sehr ähnlich. Theile fand den Körper frei von Schwefel und erhielt die Formel $C_8 H_8 NO_6 + HO$, welche derjenigen des Glycocolls nahe zu stehen scheint:

Albukalin $C_8 H_8 NO_6 + HO$
Glycocoll $C_4 H_4 NO_3 + HO$.

Die von Theile erhaltenen Reactionen sind:

Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und gibt mit

1) schwefelsaurem Kupferoxyd eine intensiv smaragdgrüne Färbung, aber selbst nach längerem Stehen keine Fällung;

2) salpetersaurem Silberoxyd eine weisse, flockige, bald braun-violett werdende Fällung;

3) Platinchlorid einen flockigen, gelben Niederschlag;

4) salpetersaurem Quecksilberoxyd einen sehr voluminösen, flockigen, weissen Niederschlag.

Aetznatron bewirkt nach einigem Stehen einen weissen Niederschlag.

Sämmtliche Reactionen traten bei dem obigen Körper aus dem Blut Leukämischer deutlich auf und eine Prüfung auf NH_3 ergab die Abwesenheit desselben.

Da das Albukalin in bedeutender Menge als Zersetzungsproduct des Albumins oder Vitellins durch Kali erhalten wurde, liegt die Folgerung nahe, dass es öfters in den Flüssigkeiten des thierischen Organismus vorkommen möge, analog den anderen schon bekannten Körpern Leucin, Tyrosin etc. und fordert diese Nachweisung zu weiteren Prüfungen auf.

Das Verhältniss der weissen zu den rothen Blutkörperchen ergab sich in dem fraglichen Blut wie 1 : 2,22 und 1 : 2,66.

Da Reichardt die alten Atomgewichte, wie aus der Formel des Glycocolls $C_4 H_5 NO_4$ hervorgeht, gebraucht, so halte ich die für das Albukalin aufgestellte Formel $C_8 H_9 NO_7$ der ungeraden Sauerstoffatome wegen, für sehr wenig wahrscheinlich. — Die von Reichardt mit

dem Albukalin verglichenen Amidokörper, Glycocoll, Leucin etc. sind durch ihr Verhalten zu salpetriger Säure so scharf charakterisirt, dass es nöthig gewesen wäre, dieses Reagens auch bei dem Albukalin in Anwendung zu bringen, um über die Beziehung des fraglichen Stoffs zu den genannten Amidokörpern Gewissheit zu bekommen. (N.)

Ueber die Trommer'sche Zuckerreaction im Harn. Die bekannte Thatsache, dass schwach zuckerhaltiger Urin die Fehling'sche Kupferlösung beim Kochen wohl reducirt, die Ausscheidung vom Kupferoxydul aber ausbleibt, veranlasste Maly*) den Grund dieser Erscheinung zu erforschen.

Um zunächst zu sehen, wie weit die, die Trommer'sche Reaction verdeckende Eigenschaft von normalem Harne geht, wurde folgende Versuchsreihe mit dem Morgenharne eines gesunden 30jährigen Mannes vom 20. Jänner unternommen. Die zum Harne gefügte Zuckerlösung war aus im Vacuum getrocknetem käuflichem Traubenzucker bereitet.

I. Einprocentige Zuckerlösung.

	CC. Harn		CC. Zuckerlös.	Resultate der Trommer'schen Probe.
1.	5	und	1/2	Kein Oxydul, gelb und klar bis auf einige Phosphatflocken.
2.	5		1	
3.	5		1 1/2	Beim Erhitzen, selbst bis zum Kochen gelbe oder braun-gelbe Lösungen ohne Abscheidung von gelbem oder rothem Oxydul. Nach einigen Stunden waren in allen Proben immer dunkelwerdende, schmutzig grüne, schwebende Ausscheidungen.
4.	5		2	
5.	5		3	
6.	5		4	
7.	5		5	
8.	5		6	
9.	5		7	
10.	5		10	
11.	5		20	Nunmehr trat starke gelbe Fällung ein.
12.	5		25—30	

II. Mit zweiprocentiger Zuckerlösung.

CC. Harn.		CC. Zuckerlös.	
5	mit	1/2 bis 2	Kein Oxydul; nach einiger Zeit leichte Flocken.
5	«	2 1/2 bis 5	Erst nichts, nach einigem Stehen schmutzig grüne Trübung.
5	«	8	Nun lebhaft gelbe Fällung, die bald rothbraun wurde. Würde sofort als Zuckerreaction gelten.

*) Sitzb. d. K. Acad. der Wissensch. Märzheft 1871. Vom Verf. eingeschickt.

Es genügen diese wenigen Versuche, um zu sehen, wenn man nach der Abscheidung des Kupferoxyduls urtheilt, wie sehr viel Zucker man übersehen kann. Vielleicht mitunter noch mehr, der Probeharn war kein besonders ausgewählter, doch waren die meisten anderen von Maly untersuchten Harne eher quantitativ in ihrer Hemmungswirkung nachstehend *).

Wie noch einige normale Harne, so wurden auch einige pathologische in dieser Richtung geprüft. Letztere stammten von folgenden Krankheitsfällen:

1. Pericarditis.
2. Insuff. v. Aort.
3. Emphys. pulmon.
6. Tuberculos.
5. Myelitis u. Exudat. pleurit.
6. Tremores potator.
7. Perityphlitis.
8. Tumor. lienis. (?)

und gaben alle mit etwas Zucker versetzt (1 CC. 1 Proc. Lösung auf 5 CC. Harn) ein negatives Resultat, mit Ausnahme von Nr. 6, einem klaren, ungemein blassen Harn, der die zugefügte kleine Zuckermenge durch einen deutlichen orangen Niederschlag anzeigte.

Dem allen gegenüber waren ein paar Versuche über die Empfindlichkeit der Trommer'schen Probe mit reiner Traubenzuckerlösung angezeigt. Es wurde dazu eine 1 Proc. Zuckerlösung genommen. Von ihr gingen circa 20 Tropfen auf 1 CC.; ein Tropfen enthielt also 0,0005 Grm. Zucker. Wurden zwei Tropfen mit etwa 5 CC. Wasser gemischt, so erhielt man bei Ausführung der Probe während des Erhitzens einen rothen Schimmer, und nach einigen Minuten einen deutlichen Kupferoxydulniederschlag. Drei, vier Tropfen gaben die Reaction steigend deutlicher, ein Tropfen kaum mehr. Es ist also bei einer Flüssigkeitsmenge von 5 CC. 1 Milligramm Zucker die Grenze, aber dessen Nachweisung gelingt sicher. Wurden statt 5 CC. Wasser, 5 CC. eines Harns genommen, so blieb die Reaction auch aus, wenn statt zwei Tropfen Zuckerlösung 1, 2 oder 3 CC. zugesetzt wurden, daher die 20- und 30fache Menge Zucker hierbei nicht aufgefunden werden kann, gegenüber reinem Zuckerwasser, und der Harn als eine für die Trommer'sche Reaction höchst störende Flüssigkeit bezeichnet werden muss.

---

*) Es hängt dabei auch von der Ausführung der Reaction einiges ab. Meist setzt man nur so viel Kupfervitriol zum alkalisirten Harn, dass sich das ausgeschiedene blaue Hydroxyd wieder löst, so wurde auch hier verfahren. Setzt man den Vitriol aber bis zur bleibenden Trübung zu, so erhält man früher die Oxydulabscheidung, wenngleich meist schmutziggrün.

Die Negativität der Reaction bezieht sich aber nicht darauf, dass keine Reaction des Kupferoxydes statthat, denn diese findet wie an der Gelbfärbung der blauen Flüssigkeit beobachtet wird, wirklich und resp. reichlich statt, sondern, wie schon angedeutet wurde, auf das Ausbleiben der Kupferoxydul-Ausscheidung, und Kühne in seinem trefflichen Lehrbuche sagt: »der normale Harn muss demnach noch Stoffe enthalten, welche mit freiem Alkali gemischt Kupferoxydul in Lösung zu erhalten vermögen.«

Maly hat durch mehrfache Versuche die einzelnen Körper des Harns auf die Störung der Zuckerreaction untersucht. Sie wurden ausgeführt mit 1 und 3 proc. Zuckerlösung.

Harnstoff. 5 CC. einer zweiprocentigen Harnstofflösung, also von dem durchschnittlichen Concentrationsgrade des Harns mit 1 CC. einer einprocentigen Zuckerlösung gaben die Reaction in unveränderter Weise. Auch als ein ziemlich grosser Harnstoffkrystall in etwa 3 CC. Wasser gelöst war, liessen sich darin $^2/_{10}$ CC. einer einprocentigen Zuckerlösung nachweisen, durch eine Oxydulfällung einige Secunden nach dem Erhitzen zum Kochen. Manches Mal wird die erst gelbe Oxydulfällung bald missfarbig.

Harnsäure stört in geringer Menge, wie sie etwa im Harn vorkommen kann, nicht. Bei grösseren Mengen wird durch die Bildung von wahrscheinlich harnsaurem Kupfer die Entstehung einer klaren blauen Flüssigkeit verhindert, es scheidet sich ein milchig trübender Niederschlag ab, aber beim Erhitzen bekommt man immer noch eine Oxydulfällung.

Ebenso wurde als nicht störend beobachtet die Gegenwart von Milchsäure, Oxalsäure, Taurin, Parabansäure, Glycocoll und Alloxan.

Hingegen ist die Anwesenheit von Kreatinin, wie auch Kühne angegeben hat in dessen Lehrbuch pag. 520 (nach Versuchen von Winogradoff), von wesentlichem Einfluss, und Maly hat denselben genauer quantitativ verfolgt.

Es wurde dazu schön krystallisirtes, aus Harn gewonnenes salzsaures Kreatinin benützt, und eine Lösung davon in der Concentration bereitet, dass sie 1,32 Procente salzsaures Kreatinin oder 1,00 Procent Kreatinin enthielt. Von dieser Lösung wurden steigende Mengen zu je 1 CC. einer 1% Zuckerlösung gesetzt, und damit die Trommer'sche Probe mit thunlichster Gleichförmigkeit ausgeführt. (Das Kupfersulfat wurde zur alkalisirten Lösung immer in der Menge zugetropft, dass eine blaue, stark trübe Lösung entstand.)

CC. Zuckerlös.		CC. Kreatininlös.	
1	und	1/2	Reiche orange Fällung.
1	«	1—1 1/2	Etwas später gelbe Fällung.
1	«	2	Beim Erhitzen bis zum Kochen gelb und klar; nach einiger Zeit schwach gelber Niederschlag.
1	«	2 1/2	
1	«	3	Gelb, klar und so bleibend.

Um noch näher die Grenze der ausbleibenden Fällung zu bestimmen:

CC. Zuckerlös.		CC. Kreatininlös.	
1	und	2,7	Kleine Spuren Kupferoxydul.
1	«	2,8	Bleibt klar.

Sonach wären, da die Kreatininlösung einprocentig ist, eben 0,028 Grm. oder 28 Milligramm hinreichend, die durch 10 Milligramm Zucker abgeschiedene Kupferoxydulmenge zu lösen. Wird die Kreatininmenge vermindert, so wird nach kurzem wenigstens eine Kupferoxydulabscheidung beobachtet.

Nach Fehling und Neubauer reduciren 180 Gewichtstheile Zucker 396,8 Gewichtstheile Kupferoxyd, also 0,01 Gramm Zucker 0,0220 Gramm Kupferoxyd. Diese Menge Kupferoxyd, resp. davon stammendes Oxydul, = 0,01978 Gramm, müsste in 0,028 Gramm Kreatinin gelöst bleiben. Dividirt man beide Zahlen, nämlich 0,028 Kreatinin und 0,01987 Kupferoxydul durch ihre Atomgewichte, so erhält man Zahlen, welche sich verhalten wie 1 : 1,1, oder ein Molekül Kreatinin hält gelöst 1 Atom Kupferoxydul (Cu = 31,7). Diess spricht nun dafür, dass das Kreatinin mit Kupferoxydul ein Metallderivat im bezeichneten Atomenverhältniss gibt, und dass diese Verbindung durch Kali nicht zerlegt wird, etwa so wie Kali bei Gegenwart von Weinsäure das Kupferoxyd nicht fällt.

Da es von Interesse war, die Störung vom Kreatinin auf die Zuckerreaction genauer zu kennen, wurden noch mehrere quantitative Bestimmungen ausgeführt. Dabei wurden nach verschiedenen Versuchen die besten Resultate durch auf folgende Weise angestellte Titrirversuche gewonnen. Es wurde eine gewogene Quantität von meist salzsaurem Kreatinin in Wasser gelöst, mit etwas Kali und einigen CC. einer verdünnten Zuckerlösung versetzt, dann erwärmt, und unter fortwährendem Heisshalten der Flüssigkeit in einem Kölbchen eine Kupferlösung von bekanntem Cu Gehalt so lange vorsichtig zutröpfeln gelassen, bis das erste Kupferoxydul sich auszuscheiden begann. Die Flüssigkeit im Kölbchen färbte sich hierbei in dem Maasse

als Kupferoxydul in der Flüssigkeit sich löste, gelb, dann roth, ward aber nach einigem Stehen bei Luftzutritt grün.

Versuch 1. 0,1788 Gramm salzsaures Kreatinin verbrauchten 6,4 CC. Fehling'scher Lösung (von 0,3463 Gramm Kupfervitriol in 10 CC.) bis zum Auftreten der ersten erkennbaren Trübung durch Cu_2O in der diessmal dunkel gewordenen Flüssigkeit,

Verhältn. Kreatinin: $Cu_2O = 1,19 : 0,87$.

Versuch 2. 0,2733 Gramm salzsaures Kreatinin brauchten bis zum Auftreten des ersten gelben Kupferoxyduls 20,2 CC. einer alkalischen Kupferlösung in der das Kupferoxyd durch Glycerin gelöst erhalten wurde. und von der 1 CC. gerade 0,005 Gramm Kupferoxyd enthielt. Dieselbe Kupferlösung diente auch zu nachfolgenden zwei Versuchen.

Verhältn. Kreatinin: $Cu_2O = 1,82 : 1,27$.

Versuch 3. 0,2723 Gramm salzsaures Kreatinin hielten in Lösung das Oxydul von 26,3 CC. obiger Kupferlösung.

Verhältn. Kreatinin: $Cu_2O = 1,82 : 1,65$.

Versuch 4. 0,2314 Gramm salzsaures Kreatinin verbrauchten 20,8 CC. Kupferlösung.

Verhältn. Kreatinin: $Cu_2O = 1,54 : 1,31$.

Ein fünfter Versuch wurde in anderer Weise ausgeführt, indem dabei Kupferlösung im Ueberschusse zugesetzt, das ausgeschiedene Kupferoxydul abfiltrirt und dann in der alkalischen roth gefärbten Lösung die Menge des gelösten Kupfers auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt wurde.

Versuch 5. Auf 0,1310 Gramm salzsaures Kreatinin wurden nach obigem Verfahren 0,061 Gramm Kupferoxyd gefunden.

Verhältn. Kreatinin: $Cu_2O = 0,87 : 0,76$.

Bezieht man in diesen Versuchen das Verhältniss des in der alkalischen Lösung gebliebenen Kupferoxyduls zum Kreatinin auf 1 Molekül des letzteren, so erhält man Atome Kupferoxydul Cu_2O ($Cu = 31,7$):

Versuch	1	Molek.	Kreatinin	1	Atom	Cu_2O	0,7
«	2	«	«	1	«	«	0,7
«	3	«	«	1	«	«	0,9
«	4	«	«	1	«	«	0,8
«	5	«	«	1	«	«	0,9

Die nur mässige Uebereinstimmung der erhaltenen Zahlen, welche man hierbei wohl auch nicht so genau wie bei einer accreditirten

chemischen Methode verlangen kann, liegt zum Theil darin, dass man in der mitunter ziemlich dunkel gewordenen Flüssigkeit sich nicht so genau über das erste Eintreten des ausgeschiedenen Kupferoxyduls orientiren kann, doch kann man wohl annehmen, dass 1 Molekül Kreatinin 1 Atom Kupferoxydul entspricht, und dass dieses durch jenes in der alkalischen Flüssigkeit gelöst erhalten wird.

Bleibt man aber genau bei den Versuchen und nimmt statt 1 Atom Cu_2O nur 0,8, so hält ein Molekül Kreatinin (= 113) 57,12 Gewichtstheile Cu_2O in Lösung, und da diese Menge von 28,8 Gewichtstheilen Zucker erzeugt wird, so verdecken 113 Gewichtstheile Kreatinin die Anwesenheit von 28,8 Gewichtstheilen Zucker, oder in annähernd runder Zahl 4 Gramm Kreatinin die Anwesenheit von 1 Gramm Zucker.

Daraus sieht man, dass die kleinen Zuckermengen des normalen Harns sonach nicht durch Cu_2O-Abscheidung aufgedeckt werden können. Nach Neubauer beträgt die täglich ausgeschiedene Kreatininmenge circa 1,00 Gramm, was auf die durchschnittliche Harnmenge von 1500 CC. in Procenten 0,067 macht, und es sollte, was an Zucker über ein Viertel davon beträgt, durch die Trommer'sche Probe nachweisbar sein.

Wir haben gesehen, dass diess nicht der Fall ist, und dass viel mehr Zucker der Reaction entgeht.

Es musste also noch nach anderen Körpern gesehen werden. Dabei liess sich zunächst an Xanthin etc. denken, wegen ihrer dem Kreatinin analogen Constitution, aber ihre Menge ist offenbar zu klein.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass ganz besonders die Körper hier zu nennen sind, welche durch Thierkohle dem Harn entzogen werden. Gute Thierkohle entfärbt stark gelben Harn rasch und vollständig in etwa einstündigem Digeriren. (Nach meinen Erfahrungen entfärbt gut mit Salzsäure ausgezogene, gründlich ausgewaschene und unter Wasser aufbewahrte Thierkohle in genügender Menge zu selbst sehr stark tingirtem Harn gesetzt, denselben sofort vollständig. N.) Die entfärbte gleich concentrirte Flüssigkeit gibt unter gleichen Umständen nach Zuckerzusatz die Cu_2O-Abscheidung weit eher, und die Reaction bei weitem reiner, das Oxydul ist gelb oder orange und nicht so missfarbig schmutziggrün, wie bei nicht entfärbtem Harn.

Eigener Morgenharn mit steigender Menge 1% Zuckerlösung versetzt, und die Trommer'sche Proben ganz gleich gemacht:

	a) gelber Harn	b) entfärbt
5 CC. Harn mit 1 CC. Fehling's Lösung und $^1/_2$ CC. Zuckerlösung	nichts;	nichts;
5 CC. Harn mit $^1/_2$ CC. Zuckerlösung und 2 CC. Fehling's Lösung	nichts, bloss Phosphate;	die rasch nieder fallenden Phosphate deutlich gelb;
5 CC. Harn mit 1 CC. Zuckerlösung und 3 CC. Fehling's Lösung	nichts;	gelber Niederschlag;
5 CC. Harn mit 2 CC. Zuckerlösung und 4 CC. Fehling's Lösung	undeutlich gelb:	stark gelber Niederschlag.

Der Unterschied zwischen gelbem und entfärbtem Harn ist recht auffallend, und abgesehen von dem viel früheren Eintreten des Niederschlages ist dieser nicht störend gefärbt.

Unter die Substanzen, welche die Kohle dem Harn entzieht, gehört, wie man neuestens durch Schunk nnd Neubauer weiss, die Oxalursäure, deren amidartige Constitution auch wieder um ein kleines der Trommer'schen Probe hinderlich sein kann. Wesentlicher ist aber der Farbstoff des Harns selbst, den man als im hohen Grade Cu_2O lösend bezeichnen muss, und man wird daher bei einer einigermaassen genaueren Zuckerreaction, falls man nicht einen diabetischen Harn par excellence vor sich hat, nicht unterlassen können, den Harn zu entfärben.

Maly hatte die Entfärbungskohle mit Alkohol digerirt, auch einmal damit ausgekocht, aber dabei wird der Farbstoff von der Kohle nicht wieder losgelassen, und das abgedampfte alkoholische Extract, das sehr wenig gefärbt ist, hält zwar etwas Cu_2O in Lösung, aber nicht der Differenz von gelbem und farblosem Harn entsprechend.

Da man Harnfarbstoff nicht rein darstellen und also nicht wägen kann, so kann man nicht die Cu_2O lösende Kraft desselben mit der vom Kreatinin quantitativ vergleichen, aber durch zahlreiche Proben hat Maly gefunden, dass der störende Einfluss des Farbstoffes auf die Trommer'sche Probe viel grösser ist, als der des Kreatinins.

Was die Frage anbelangt, ob das Kreatinin als solches oder durch seine Zersetzungsproducte mit Kali Cu_2O lösend wirkt, so ist das durch folgendes erledigt. Frisch gefälltes rothes Kupferoxydul, namentlich leicht aber oranges Oxydulhydrat löst sich in wässrigem salzsaurem Kreatinin und diese Flüssigkeit wird durch Kali nicht gefällt. Oder was dasselbe

ist, in einer Lösung von Kupferchlorür (durch Auflösen von Cu_2O in Salzsäure erhalten) hindert Kreatinin die Ausfällung des Oxyduls. Diess beweist, dass ein Zersetzungsproduct des Kreatinins, z. B. Ammoniak etc., nicht dabei im Spiele ist, und dass letzteres durch die Eigenschaft eine durch Kali nicht zersetzbare Kupferoxydulverbindung zu geben ausgezeichnet ist.

In Bezug auf das Ammoniak herrscht überhaupt eine irrige Meinung, die in einige Bücher übergegangen ist. Es werden da Ammoniak und dessen Salze als die Trommer'sche Probe beeinträchtigend angegeben, aber das sind sie nicht, wenigstens nicht für Kupferoxydulmengen, wie sie dabei in Betracht kommen. Und zwar genirt weder freies Ammoniak noch Salmiak oder oxalsaures Ammoniak. Z. B. führt Maly folgende paar Versuche an, gemacht mit einer 1% Zuckerlösung und einer 2% Salmiaklösung.

1 CC. Zuckerlös. u. 1 CC. Salmiaklösung	Normales rothes Oxydul.
1 « « « 2 « «	ditto starke Reaction.
1 « « « 3 « «	Niederschlag stark, orange.
1/2 « « « 3 « «	Starker, deutlicher Niederschlag.

Dabei war in der Flüssigkeit der letzten Probe 6 Mal so viel Salmiak als Zucker. Von einer hindernden Wirkung des Ammoniaks kann also füglich nicht die Rede sein. Dessgleichen thut Äthylamin der Reaction keinen Eintrag.

Maly hat noch versucht, das gelöst gebliebene Kupferoxydul wieder auszufällen, es seiner Verbindung durch ein anderes Oxyd zu entreissen und zur Abscheidung zu veranlassen. Dabei hat der Verf. nicht ungünstige Resultate mit Zinkoxyd erhalten. Hat man nach Anstellung der Trommer'schen Probe ein negatives Resultat, nämlich keinen Niederschlag erhalten, und gibt jetzt zu der heissen Flüssigkeit eine Messerspitze voll Zinkoxyd, erwärmt noch einen Moment, so dass ein Theil des Zinkoxydes hinaufgerissen wird, so sieht man nach kurzem Absitzenlassen einen gelben Ring von Cu_2O haltendem Zinkoxyd, der sich gegen das unten liegen gebliebene schneeweisse Zinkoxyd gut abgrenzt. Es scheint also durch das Zinkoxyd das Kupferoxydul zum Theil deplacirt und abgeschieden zu werden. Dabei braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass der Kupfergehalt der gelben Fällung constatirt worden ist, und dass vom Zinkoxyd weder aus Harn noch vom kalisch gebräunten Zucker Farbstoff mitgerissen wird.

Nach diesen Versuchen hält es Maly schliesslich nicht für nothwendig, die Trommer'sche Probe, die zu den physiologisch-chemisch

besten Reactionen gehört, zu verlassen, wie diess Huizinga*) will und dafür Molybdänsäure anräth, sondern Maly würde nur folgende Cautelen damit in Verbindung bringen. Der Farbstoff ist aus der jeweiligen Flüssigkeit (Harn etc.) durch Digeriren mit Thierkohle wegzunehmen; der Kupfervitriol ist der alkalisch gemachten Flüssigkeit so lange hinzuzusetzen, dass ein kleiner Theil Kupferhydroxyd noch ungelöst ist, und dann wäre bei nochmaligem Erhitzen auf die Gelbfärbung des hinzugebrachten Zinkoxyds zu achten. Die Empfindlichkeit einer reinen Zuckerlösung auf Kupfersalze ist aber dabei nicht zu erreichen.

*) Pflüger's Archiv 1871.

Berichtigungen.

Im ersten Hefte dieses Jahrgangs pag. 124 Zeile 4 von oben lies Schönn anstatt Schöme. Der gleiche Druckfehler ist auch in dem Inhaltsverzeichnisse des genannten Heftes zu corrigiren.

Im zweiten Hefte dieses Jahrganges S. 257 ist die Zahl 35,918 als das von Dr. Cl. Winkler ermittelte Atomgewicht des Indiums angegeben. Derselbe hat diese Zahl allerdings 1864 bei seinen ersten, mit wenigem Material ausgeführten Untersuchungen über das Indium gefunden, dieselbe aber bei späteren Arbeiten selbst als unrichtig erkannt und 1867 fünf neue Bestimmungen publicirt, welche im Mittel auf die Zahl 37,813 führten (Journ. f. prakt. Chem. 102. 282). Diese Zahl stimmt sehr nahe mit dem von Bunsen gefundenen Atomgewichte überein, und würde man, wenn man jene Zahl — anlässlich der interessanten Beobachtungen Bunsen's über die specifische Wärme des Indiums — anderthalbmal so gross annimmt, In = 56,719 erhalten. D. Red.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Instruction für die auf Veranlassung Grossherzogl. Badischen Ministeriums des Inneren unter Professor Dr. Bunsen's Leitung ausgeführte Untersuchung der Badischen Mineralwasser.

(Hierzu Abbildungen auf Taf. IV.)

1. Arbeiten an der Mineralquelle.

§. 1. Beschaffenheit der Quelle.

Man hat zunächst von den Verhältnissen, unter welchen die Quelle zu Tage kommt, und den dieselbe umgebenden Localitäten Einsicht zu nehmen. Dabei ist die Einrichtung und das Material der Quellenfassung in Betracht zu ziehen, die Quellentemperatur unter Angabe der Lufttemperatur und die Ausflussmenge des Wassers zu bestimmen. Zeigen sich Absätze in der Quelle selbst oder in deren Abflusscanälen, so darf man nicht versäumen, Proben davon in wohlverschliessbare Gläser aufzusammeln. Hat man sich überzeugt, ob und unter welchen Erscheinungen die Quelle von freien Gasen durchströmt wird, so kann man zu folgenden Bestimmungen schreiten:

§. 2. Bestimmung von HS und SO_2.

Schwefelwasserstoff erkennt man am sichersten durch Schütteln des mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzten Wassers in einer nur wenig Luft enthaltenden Flasche an dem charakteristischen Geruche des Gases oder an der Entfärbung von schwach gebläutem Jodstärkepapier. Findet diese Entfärbung statt, ohne dass ein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar ist, so rührt dieselbe von schwefeliger Säure her. Beide Gase bestimmt man durch Titration mit einer Jodlösung von bekanntem Jodgehalt, nachdem man das Wasser nöthigenfalls mit destillirtem Wasser hinlänglich verdünnt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit frisch bereiteter Stärkelösung versetzt hat. Um in einem Schwefelwasserstoff enthaltenden Mineralwasser später die Schwefelsäure genau bestimmen zu können, müssen 2 Portionen des Wassers mit einem gemessenen Ueberschuss einer

Chlorcadmiumlösung versetzt und behufs der später vorzunehmenden Schwefelsäurebestimmung aufbewahrt werden.

§. 3. Bestimmung des FeO.

Ist kein Schwefelwasserstoff vorhanden, so prüft man auf Eisenoxydul mit Chamäleonlösung, indem man ermittelt, wie viel Cubiccentimeter der passend verdünnten Lösung von einer gemessenen Menge Mineralwasser entfärbt werden. Das Wasser ist dabei mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. Gleichzeitig mit jeder der Titrationen misst man in einem anderen Becherglase eine dem verwendeten Mineralwasser gleiche Quantität destillirtes Wasser ab, versetzt es, wenn es sich um die Bestimmung von Schwefelwasserstoff oder schwefeliger Säure handelt, genau mit den gleichen Mengen Stärkelösung und Essigsäure, oder bei der Eisenoxydulbestimmung mit einer gleichen Menge verdünnter Schwefelsäure und zieht die zu der nämlichen Farbennuance nöthigen Cubiccentimeter der Titreflüssigkeit von der zu der Mineralwasserprüfung verbrauchten Anzahl ab.

§. 4. Bestimmung der gesammten CO_2.

Die Menge Wasser, welche man zur Bestimmung der gesammten Kohlensäure verwendet, richtet sich nach dem grösseren oder geringeren Gehalt des Wassers an diesem Gase. Man senkt die mit Mineralwasser gefüllte Maassflasche in möglichst grosse Tiefe, saugt durch einen bis über den Wasserspiegel reichenden Kautschukschlauch das Wasser aus der Flasche, um es durch anderes aus der Tiefe zu ersetzen, zieht die Flasche empor, spült sie nach dem Verschliessen mit destillirtem Wasser ab und bringt ihren sorgfältig mit destillirtem Wasser nachgespülten Inhalt in eine Flasche, in die man kurz zuvor eine hinlängliche Menge der im Anhange A. 4 angeführten Chlorcalciumflüssigkeit filtrirt hat. An der Quantität des entstehenden Niederschlages erkennt man, ob zu einer zweiten, in gleicher Weise vorzubereitenden Probe wieder 1 oder 2, oder mehr Maassflaschen Mineralwasser verwendet werden müssen. Der zum Verschliessen der Flasche verwendete, mit Blattkautschuk überzogene Kork, wird nicht mit dem Wasser der Quelle, sondern mit destillirtem Wasser befeuchtet.

§. 5. Freie Gase: CO_2, N, C_2H_4, H, HS.

Das aus dem Wasser frei aufsteigende Gas wird gesammelt, indem man ein ungefähr 90 Cubiccentimeter fassendes Medicinglas mit dem Mineralwasser auf die oben angegebene Weise anfüllt, unter dem Niveau

des Wassers in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise mit einem Trichter verbindet und wenn die Flüssigkeit im Glase durch die aufsteigenden Gasblasen völlig verdrängt ist, noch unter Wasser mit Kautschuk und Kork so verschliesst, dass keine Wasserschicht im Glase bleibt.

In dem Gase wird das Verhältniss der Kohlensäure zu den nicht durch Kali absorbirbaren Gasen eudiometrisch, wie bekannt, bestimmt. Eine andere Portion der frei aufsteigenden Gase wird über einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, um eine grössere Menge des nicht absorbirbaren Gases für sich zu erhalten, aufgefangen. Man verbindet zu diesem Zwecke einen in die Quelle zu versenkenden Trichter mit Glas- und Kautschukröhren, die man unter einer, in einer Porzellanschale befindlichen Kalilösung ausmünden lässt. Das kleine Glas, welches zur Aufnahme des nicht absorbirbaren Gasrückstandes dient, wird ebenfalls mit der Kalilösung gefüllt, die vom Gase völlig verdrängt werden muss. Zum Verschluss des Glases dient ein mit Blattkautschuk überzogener Kork, den man mit feinem Siegellack überzieht. In dem so von Kohlensäure befreiten Gase bestimmt man Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Methylwasserstoff. (vergl. Bunsen, gasometrische Methoden.)

§. 6. Absorbirte Gase.

Das im Quellenwasser absorbirt enthaltene Gas fängt man in der a. a. O. p. 17 angegebenen Weise auf und bestimmt im Absorptionsrohr dessen Gehalt an Kohlensäure und an Schwefelwasserstoff, wenn solcher vorhanden ist, nach den a. a. O. p. 86 u. p. 92 angegebenen Methoden. In dem aus dem Absorptionsrohr in das Eudiometer übergefüllten Gase werden Stickstoff, Grubengas und Wasserstoff, der nur in Solfatarenwassern auftritt, nach dem in den gasometrischen Methoden angegebenen Verfahren bestimmt. Sind nur Spuren von Methylwasserstoff vorhanden, so kocht man eine grössere Menge (1 bis 2 Liter) des im Auskochkolben mit einer kalischen Bleioxydlösung versetzten Wassers aus, wobei Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zurückgehalten werden. Aus dem durch die Analyse (p. 105 a. a. O.) gefundenen Verhältniss des Stickstoffs zum Methylwasserstoff und dem durch den früheren Versuch bestimmten Stickstoffgehalt des Wassers ergibt sich der Gehalt an Methylwasserstoff in demselben.

§. 7. Füllen der Flaschen.

Nach diesen Arbeiten und Bestimmungen sammelt man das Wasser, indem man Weinflaschen möglichst tief unter dem Wasserspiegel füllt,

wieder entleert, und möglichst tief eingesenkt wieder füllt. Dieselben werden mit gut passenden weichen Körken verschlossen, die man zuvor mit Mineralwasser befeuchtet und mit vorher erwärmtem befeuchtetem Blattkautschuk überzogen hat. Der über den Flaschenhals hervorragende Theil des Korkes wird abgeschnitten, der Hals abgetrocknet und mit dem feinsten Siegellack versiegelt und die Flaschen mit Etiquetten bezeichnet. Ausserdem wird noch eine grössere Menge Mineralwasser in einer grossen Korbflasche, die 10 bis 20 Liter fasst, gesammelt.

2. Analyse des Wassers.

§. 8. Vorprüfung.

Ehe man zur Analyse des Wassers selbst schreitet, stellt man, nachdem das specifische Gewicht desselben ermittelt ist, eine Vorprüfung an. Es werden dazu 3 Portionen des Wassers verwendet: In der ersten fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure in erhitzter Lösung durch Chlorbaryum; in der zweiten nach Zusatz von Salzsäure und Ammoniak a, durch oxalsaures Ammoniak kochend den Kalk, b, nach dem Filtriren kalt durch phosphorsaures Natron bei grossem Ammoniaküberschuss die Magnesia; in der dritten durch Silberlösung, die man mit Salpetersäure stark angesäuert hat, das Chlor. Ist Schwefelwasserstoff vorhanden, so wird das Wasser zuvor durch Kochen mit Essigsäure davon befreit. Die Menge der so erhaltenen Niederschläge ist maassgebend für die zur Bestimmung der einzelnen Stoffe zu verwendenden Mengen des Mineralwassers. Eine vierte Portion wird nach dem Eindampfen auf 160° C. erhitzt, mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug möglichst concentrirt. Wenn dieser Auszug mit Säuren versetzt, Kohlensäure entwickelt und stark alkalisch reagirt, gehört das Wasser der Classe der alkalischen Mineralwasser an; im entgegengesetzten Falle und wenn der Auszug Kalksalze enthält, der Classe der nicht alkalischen.

§. 9. Trennung in löslichen und unlöslichen Theil.

Man beginnt die Analyse damit, dass man das Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockenheit abdampft. Zu diesem Zwecke säubert man eine mit Mineralwasser gefüllte Weinflasche äusserlich, trocknet sie mit einem Tuche ab, löst den Kork mit der Vorsicht, dass nichts vom Siegellack das Wasser verunreinigt, bestimmt das Brutto-Gewicht derselben durch Substitutionswägung mindestens bis auf 0,1 Grm. genau und lässt bei kohlensäurereichem Wasser den grössten Theil des

Gases an der Luft entweichen. Dann bringt man den Inhalt der Flasche nach und nach in die Platinschale, die sich auf dem Wasserbade an einem vor Staub geschützten Orte befindet. So oft eine neue Portion Wasser in die Schale gebracht wird, muss ein grosses Uhrglas, welches dieselbe völlig bedeckt, eine Zeitlang aufgelegt werden, um einen Verlust durch Verspritzen zu vermeiden. Man spült den in der Flasche fast immer zurückbleibenden Rest von Kieselsäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk etc. einige Male mit destillirtem Wasser in die Platinschale nach und verfährt dann mit den folgenden Flaschen genau wie mit der ersten, so lange bis die trockne Masse in der Platinschale bei dem Behandeln mit Wasser gegen 3 Grm. unlöslichen Rückstand hinterlässt. Den in der ersten Flasche gebliebenen Rückstand löst man in Salzsäure, giesst die Lösung in die zweite Flasche, aus dieser in die dritte, bis man die sauren Lösungen sammt dem sauern Waschwasser von allen andern Flaschen in der letzten vereinigt hat. Die Verarbeitung dieser Flüssigkeiten enthält §. ~~18.~~ 19

Der Abdampfungsrückstand in der Platinschale, der wenigstens ein paar Stunden auf dem Wasserbade völlig trocken gewesen sein und, wenn das Wasser ein alkalisches war, noch auf 160^0 C. erhitzt werden muss, um die zweifach kohlensauren Alkalien in einfach kohlensaure zu verwandeln, wird nun durch Ausziehen mit kaltem Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Theil getrennt, die beide für sich untersucht werden. Der lösliche Theil wird direct in eine vorher gewogene Gewichtsbürette durch ein möglichst kleines Filter filtrirt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass die schief abgeschnittene Spitze der sehr langen Trichterröhre nie in das Filtrat eintaucht, sowie dass nicht durch Spritzen, Temperaturwechsel etc. Tröpfchen sich innen an dem oberen Theile des Glases festsetzen. Der unlösliche Theil wird so vollständig wie möglich, zuletzt durch starkes Reiben mit dem Finger, aus der Platinschale auf das Filter gebracht, bis auf $\frac{1}{100000}$ ausgewaschen und dann bei 100^0 C. getrocknet.

A. Analyse des löslichen Theiles.

Nachdem man durch vorsichtiges Schwenken eine gleichmässige Mischung in der Gewichtsbürette erzeugt und das Gesammtgewicht der Flüssigkeit bestimmt hat, wird dieselbe in sechs genau gewogenen Portionen in kleine Bechergläser vertheilt.

§. 10. Bestimmung der SO_3.

In der ersten Portion fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Siedhitze die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung. Man sucht dabei einen grösseren Ueberschuss von Chlorbaryum zu vermeiden, verdünnt auch die Flüssigkeit vor dem Fällen so weit, dass auf $^1/_{10}$ Liter ungefähr 0,1 Grm. Niederschlag zu erwarten ist; letzteren lässt man 24 Stunden sich absetzen, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt. Dann zieht man den noch im Platintiegel befindlichen schwefelsauren Baryt mit Wasser, dem ein Tropfen Salzsäure hinzugesetzt ist, durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade unter Umrühren dreimal aus, indem man jedesmal durch ein Filter decantirt, bestimmt das Gewicht des Niederschlages sammt veraschtem Filter abermals und wiederholt diese Operationen noch so lange, bis der schwefelsaure Baryt bei einer Wägung nur höchstens 0,0005 Grm. weniger wiegt, als bei der vorhergegangenen Wägung.

§. 11. Bestimmung des CaO.

In der zweiten Portion wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak heiss gefällt, nachdem man vorher mit Salzsäure erhitzt und dann Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzugefügt hat. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und, wenn seine Menge 1 Grm. nicht übersteigt, als Aetzkalk (nach 15 Minuten langem, heftigem Glühen im offenen Tiegel über der Glasbläserlampe) im anderen Falle als kohlensaurer Kalk, nachdem durch wiederholte Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak ein constantes Gewicht erhalten, gewogen.

§. 12. Bestimmung der MgO.

Das Filtrat wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, so lange erhitzt, bis aller Salmiak verjagt ist, und der Rückstand mit Wasser und Salzsäure wieder aufgelöst. Wenn auf Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak in der Kälte ein Niederschlag sich zu zeigen beginnt, wird noch $^1/_3$ vom Volumen der ganzen Flüssigkeit Ammoniak hinzugesetzt, nach 24 Stunden filtrirt und der mit einem Gemisch von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit kalt ausgewaschene Niederschlag geglüht.

§. 13. Verunreinigung des Kalk- und Magnesianiederschlags.

Da die so erhaltenen Niederschläge des Kalks und der Magnesia

nicht rein sind, und oft noch Baryt und Strontian enthalten, so müssen sie, nachdem ihr Gewicht constant erhalten worden, noch weiter behandelt werden.

§. 14. SrO, BaO und MgO im Kalkniederschlage.

Der Kalk wird trocken aus dem Platintiegel in ein für seine Menge passendes nur 10—15 Cubiccentimeter fassendes, vor der Lampe geblasenes Kölbchen (Fig. 3) gebracht, der im Tiegel hängen gebliebene Kalk mit Salpetersäure nachgespült und so lange Salpetersäure unter Erwärmen, hinzugefügt, bis aller Kalk gelöst ist. In dem Kölbchen, um dessen Hals man einen Draht als Handhabe befestigt hat, wird die Lösung unter beständigem Umherschwenken durch Erhitzen über der freien Flamme zur Trockenheit verdampft, die letzten Reste Salpetersäure-Dampf durch Ausblasen mittelst eines Glasröhrchens entfernt und darauf der trockene salpetersaure Kalk in möglichst wenig absolutem Alkohol durch Erwärmen und Schütteln zu einer syrupdicken Flüssigkeit gelöst. Nach 24stündigem ruhigem Stehen hat sich der etwa vorhandene salpetersaure Strontian und Baryt ausgeschieden, und kann durch ein mit Alkohol benetztes Filterchen vom salpetersauren Kalk und von den etwa vorhandenen Spuren salpetersaurer Magnesia durch Auswaschen mit absolutem Alkohol getrennt werden. Ist dieses geschehen, so löst man die auf dem trocknen Filterchen befindlichen salpetersauren Salze durch Uebergiessen mit heissem Wasser, fängt das Filtrat in einem gewogenen Platintiegel auf, verdampft im Wasserbade zur Trockenheit und bestimmt das Gewicht der Salze nach dem Trocknen bei 130—140° C. Man verwandelt den Inhalt des Tiegels durch sehr starkes Glühen über dem Gebläse in Aetzstrontian und Aetzbaryt. Ist hinreichend Baryt vorhanden, so trennt man diesen vom Strontian, indem man die ätzenden Verbindungen durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorverbindungen überführt, die man dann durch absoluten Alkohol in ähnlicher Weise, wie vorher die salpetersauren Salze, scheidet. Chlorstrontium ist löslich, Chlorbaryum unlöslich in absolutem Alkohol. Ist der vorhandene Baryt nicht quantitativ bestimmbar, so muss doch stets der Strontian vor dem Spectralapparat auf Baryt geprüft werden, indem man ihn in Salzsäure löst, die Flüssigkeit mit einem Streifchen ausgewaschenen Filtrirpapiers auswischt, letzteres, mit einem pferdehaardicken Platindraht umwickelt, in derselben Weise behandelt, wie man Filter verbrennt, worauf man die mit Salzsäure vermittelst eines capillaren Glasfadens befeuchtete Asche vor den Spectralapparat bringt. Zuerst ver-

flüchtigen sich Spuren von Chlornatrium, dann treten, wenn die Masse wieder mit Salzsäure befeuchtet ist, die Strontiumlinien deutlich hervor; Spuren von Baryt zeigen sich oft erst auf Augenblicke, wenn fast alles Chlorstrontium, durch abwechselndes Glühen und Befeuchten mit Salzsäure verjagt ist.

Auf dem Filterchen, von dem man durch heisses Wasser den salpetersauren Strontian und Baryt gelöst hatte, kann etwas Magnesia zurückbleiben, wenn man den salpetersauren Kalk vor dem Behandeln mit Alkohol zu stark erhitzt hatte; sie wird, in einigen Tropfen Salzsäure und Wasser gelöst, mit der Lösung des Kalks vereinigt, die man zuerst mit Wasser, darauf mehrere Male mit rauchender Salzsäure zur Trockene verdampft und schliesslich wieder in Wasser löst. Man fällt nun abermals den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und Ammoniak, filtrirt nach 24 Stunden, bringt das Filtrat wieder zur Trockne, verjagt Salmiak *), löst wieder in Wasser und etwas Salzsäure, versetzt mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak und wägt den erhaltenen Niederschlag als pyrophosphorsaure Magnesia.

§. 15. CaO im Magnesianiederschlag.

Die erhaltene gesammte phosphorsaure Magnesia wird in concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und wieder in Essigsäure gelöst. Durch Zusatz von etwas oxalsaurem Ammoniak wird aus der 24 Stunden sich selbst überlassenen Flüssigkeit fast immer noch etwas Kalk als oxalsaurer Kalk niedergeschlagen, den man nach dem Glühen als Aetzkalk bestimmt.

Nennt man

C das Gewicht der ursprünglich erhaltenen unreinen Kalkerde,

s das gemeinschaftliche Gewicht des daraus erhaltenen salpetersauren Baryts und Strontians.

c das erhaltene Gewicht des Chlorstrontiums,

m das Gewicht der aus C erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia,

M das Gewicht des ursprünglichen unreinen Magnesianiederschlags,

k das Gewicht der aus M noch abgeschiedenen Kalkerde,

C_1 das gesuchte Gewicht der von ihren Verunreinigungen befreiten Kalkerde,

---

*) Alle Salpetersäure muss zuvor durch Behandlung mit Salzsäure entfernt werden, da ein Gemisch von salpetersaurem und oxalsaurem Ammoniak explodirt und dadurch ein Verlust herbeigeführt werden kann.

M_1 das gesuchte Gewicht der von ihren Verunreinigungen befreiten pyrophosphorsauren Magnesia,

b das gesuchte Gewicht des vorhandenen salpetersauren Baryts,

so ist

$$C_1 = C - \frac{Ba + O}{Ba + N + 6O} b - \frac{Sr + O}{Sr + Cl} c$$

$$- \frac{2(Mg + O)}{2Mg + Ph + 7O} m + k$$

$$M_1 = M - \frac{3Ca + Ph + 8O}{3Ca + 3O} - k + m$$

$$b = s - \frac{Sr + N + 6O}{Sr + Cl} c$$

oder

$$C_1 = C - 0{,}58647\ b - 0{,}65398\ c - 0{,}36036\ m + k$$
$$M_1 = M - 1{,}8452\ k + m$$
$$b = s - 1{,}3344\ c.$$

§. 16. Bestimmung des Cl.

In der dritten Portion bestimmt man das Chlor. Sie wird bis zum Kochen erhitzt und mit einer Lösung von Silbernitrat, die mit dem gleichen Volum Salpetersäure versetzt ist, ausgefällt, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses des Fällungsmittels. Hat sich alles Chlorsilber nach anhaltendem Umrühren und nach längerem Erwärmen klar abgesetzt, so wäscht man es durch Decantation bis auf $\frac{1}{100000}$ aus, spült es aus dem Becherglase in einen gewogenen Porzellantiegel, spritzt so viel als möglich noch von dem Chlorsilber hinzu, das dem Filter anhängt, durch welches die Decantationsflüssigkeiten filtrirt wurden, trocknet das Chlorsilber nach dem Befeuchten mit Königswasser auf dem Wasserbade und wägt es, nachdem man es geschmolzen hat. Dass das Chlorsilber bei allen diesen Operationen vor dem Tageslichte geschützt werden muss, versteht sich von selbst. Das kleine Filterchen mit noch anhängendem Chlorsilber trocknet man, verbrennt es am Platindraht, reducirt in der Flamme alles Chlorsilber zu Metall und wägt dieses sammt der Filterasche mit dem vorher gewogenen Platindraht. Das erhaltene Chlorsilber ist oft noch mit Jodsilber und Bromsilber verunreinigt. Der Betrag dieser Verunreinigung wird aus den nach §. 35—36 erhaltenen Mengen Brom und Jod berechnet und in Abzug gebracht.

§. 17. Bestimmung von KO und NaO.

In der vierten Portion wird Kali und Natron bestimmt. Man fällt die Lösung kochend mit einem Ueberschuss von Barytwasser, verdampft in einer Platinschale bis zur Trockenheit, löst wieder in möglichst wenig Wasser und filtrirt; aus dem Filtrate entfernt man durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak den Baryt, verdampft nach dem Filtriren in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockenheit, vertreibt durch möglichst geringes Erhitzen über der freien Flamme den Salmiak und wiederholt mit der Lösung der rückständigen Salze in Wasser das Fällen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, das Filtriren, Abdampfen, Salmiakverjagen etc. so lange, als durch die genannten Reagentien in der immer concentrirter erhaltenen Lösung noch Etwas gefällt wird. Darauf digerirt man die, von Ammoniaksalzen völlig freie concentrirte Lösung der Chloralkalien, um den grössten Theil der noch vorhandenen Magnesia zu fällen, in einer Platinschale 1 bis 2 Stunden lang mit wenig Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade, verdampft zur Trockenheit und erhitzt schwach, um das gebildete Quecksilberchlorid zu entfernen. Das Filtrat von der mit wenig Wasser behandelten Masse ist abermals zur Trockenheit zu verdampfen, in einem gewogenen Platintiegel bei aufgelegtem Deckel, bis der Boden des Tiegels einen Augenblick rothglühend geworden ist, zu erhitzen und zu wägen. Man befeuchtet darauf die Chloralkalien, die, wenn das Erhitzen richtig ausgeführt wurde, eine compacte, geschmolzene, am Boden des Tiegels liegende Masse bilden, mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, wiederholt bei aufgelegtem Deckel *) das Erhitzen des Tiegelbodens bis nahe zum Glühen und wägt wieder. Die Salzmasse wird dann in Wasser gelöst, die Lösung, nachdem ihr Gewicht bestimmt ist, mittelst der Gewichtsbürette in drei gewogene Portionen getheilt. In der ersten Portion bestimmt man auf die §. 16 angegebene Weise das Chlor, um durch indirecte Analyse eine Controle für die Trennung des Kali's vom Natron zu haben; in der zweiten bestimmt man die Menge des vorhandenen Kali's, indem man sie in einer kleinen Porzellanschale mit so viel reinem Platinchlorid zur Trockne verdampft, dass sowohl Chlornatrium als Chlorkalium in die betreffenden Platindoppelsalze übergeführt sind, was man an der Farbe erkennt; die trockene Masse wird mit so viel Tropfen Wasser versetzt, dass alles

*) Der Deckel des Tiegels darf nicht zu früh gelüftet werden, damit keine Chloriddämpfe entweichen.

Natriumplatinchlorid eben gelöst ist, worauf der Niederschlag von Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen, sehr kleinen (bei 105° getrockneten) Filter gesammelt wird; das Auswaschen des Platindoppelsalzes geschieht zuerst mit verdünntem, dann mit concentrirtem Alkohol und endlich mit einer Mischung aus 4 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. Aether.

Das Filtrat verdampft man nach Zusatz von Wasser bis aller Aether, sowie der grösste Theil des Alkohols verflüchtigt ist, bringt es in einen Kolben, der nur zum Drittel bis höchstens zur Hälfte davon angefüllt sein darf und treibt, nachdem der Kolben, wie aus Fig. 4 ersichtlich, mit einem Kork und zwei in einem rechten Winkel gebogenen Glasröhren versehen ist, die Luft durch Kochen des Inhalts aus. Darauf verbindet man das kürzere Glasrohr, bei a mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffentwicklungsapparat, verdrängt den Wasserdampf durch einen raschen Strom Wasserstoff, verschliesst dann das mit dem Wasserstoffapparate in Communication bleibende Kölbchen bei b mit einem Kautschukrohr und Glasstäbchen und überlässt es im erwärmten Wasserbade so lange sich selbst, bis alles Platin in Blättchen und Dendriten metallisch abgeschieden ist. Wenn die Flüssigkeit im Kolben völlig farblos geworden, verdrängt man den noch darin enthaltenen Wasserstoff, um Explosionen zu verhüten, durch Kohlensäure, filtrirt vom ausgeschiedenen Platin ab, fügt Ammoniak hinzu und fällt durch Zusatz von phosphorsaurem Natron die Magnesia, welche als Chlormagnesium den Chloralkalien noch beigemengt war.

Enthält das Mineralwasser Lithium, so findet sich auch dieses noch bei den Chloralkalien. Es sei

s das gefundene Gesammtgewicht des Chlornatriums, Chlorkaliums, Chlormagnesiums und Chlorlithiums,

l das Gewicht des in s enthaltenen aus der weiter unten §. 28 angeführten Lithiumbestimmung berechneten Chlorlithiums,

m das Gewicht der aus s erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia,

k das Gewicht des aus s erhaltenen Chlorplatinkaliums,

n das gesuchte Gewicht des Chlornatriums,

so ist

$$n = s - l - \frac{2(Mg + Cl)}{2Mg + Ph + 7O}\, m - \frac{Ka + Cl}{Pt + Ka + 3Cl}\, k$$

oder

$$n = s - l - 0{,}85513\, m - 0{,}30568\, k.$$

§. 18. Bestimmung der CO_2.

In der fünften Portion bestimmt man die Kohlensäure, wenn das Wasser ein alkalisches ist, durch Titriren mit Zehntelnormalschwefelsäure und Lackmuslösung oder besser noch nach der Methode, welche weiter unten bei der Bestimmung der Kohlensäure im unlöslichen Theil des Mineralwassers angegeben ist; die sechste Portion dient zur Reserve für unvorhergesehene Fälle.

B. Analyse des unlöslichen Theiles.

§. 19. Rückstand aus Platinschale und Flaschen.

Im unlöslichen Theile der Abdampfung wird Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul bestimmt.

Die kleine der Platinschale fest anhaftende Menge des Abdampfungsrückstandes, die nicht mit dem unlöslichen Theile auf dem Filter vereinigt werden kann, wird in der Salzsäure aus den Flaschen (§. 9) gelöst, mit den Waschflüssigkeiten aus allen Flaschen vereinigt in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockenheit abgedampft und die dadurch unlöslich gewordene Kieselsäure durch Behandeln des trocknen Rückstandes mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, Filtriren, Auswaschen, Glühen und Wägen bestimmt. Die nun erst frei werdenden Weinflaschen, die durch die Salzsäure und das zum Nachspülen benutzte destillirte Wasser vollkommen gereinigt sind, trocknet man durch einen trockenen Luftstrom mittelst der Wasserluftpumpe und bestimmt durch Substitutionswägung ihr Gewicht. Zieht man das jetzt gefundene Gewicht der Flaschen von dem früher gefundenen Brutto-Gewichte derselben ab, so erhält man das Gewicht des zur Analyse verwendeten Mineralwassers.

Im Filtrate der aus den Anhängseln der Platinschale und der Mineralwasserflaschen stammenden Kieselsäure wird, damit nicht viel Magnesia in Lösung bleibe, mit einem möglichst geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron alles Fällbare in der Siedhitze niedergeschlagen und die erhaltene Fällung, nachdem sie gut ausgewaschen und bei 100⁰ C. getrocknet ist, mit der Hauptmasse des unlöslichen Theiles vereinigt. Im Filtrate dieser Fällung durch kohlensaures Natron hat man zunächst, unter Beobachtung der §. 10 mitgetheilten Vorsichtsmaassregeln, die etwa vorhandene Schwefelsäure zu bestimmen, deren Quantität man zur Hauptmenge der später zu bestimmenden Schwefelsäure (§. 22) addirt, während man ihr Aequivalent Kohlensäure von der gefundenen Hauptmenge Kohlen-

säure (§. 20) abzuziehen hat. Aus dem Filtrate von der Schwefelsäurebestimmung entfernt man den Barytüberschuss durch Schwefelsäure, fällt und bestimmt darauf die Magnesia in der schon beschriebenen Weise und addirt die gefundene Quantität derselben zur Hauptmagnesia (§. 27), ebenso die ihr äquivalente Menge Kohlensäure zur Hauptmenge der Kohlensäure (§. 20).

§. 20. Bestimmung der CO_2.

Der gesammte unlösliche Theil wird, nachdem er bei 100° C getrocknet ist, unter Vermeidung jeden Verlustes, in die untere Kugel des Theils A des Kohlensäureapparates Fig. 5 gebracht. Die beiden Filter, auf denen sich der unlösliche Theil befand, werden verbrannt, die Asche mit Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, mehrere Male in einer kleinen Platinschale zur Trockne verdampft und dann gleichfalls mit dem Inhalte des Kohlensäureapparats vereinigt. Die einzelnen Theile des Apparates werden darauf, nachdem die Kugel des Theiles B mit einer zur Lösung der kohlensauren Salze hinreichenden Menge Salzsäure von 17 % Säuregehalt versehen ist, in der aus Fig. 6 ersichtlichen Weise zusammengesetzt. Die Stückchen nicht-vulkanisirten Kautschukrohres a und b, mit welchen die Stöpsel α und β überzogen werden, dürfen nicht über den Rand der Stöpselhälse hinausreichen; sie werden zum gasdichten Schlusse fest eingedrückt, nachdem man sie innen und aussen mit einer Spur fetten Oeles bestrichen hat; die Oeffnungen d und c sind durch Kautschukröhrchen mit Glasstäbchen verschlossen, die aber während der Wägungen des Apparates entfernt werden. In die obere Kugel e bringt man etwas Baumwolle, ebenso an die mit f und g bezeichneten Stellen des Chlorcaliumrohres C, das mit gleichmässigen, etwa eine halbe Linse grossen Stückchen Chlorcalcium gefüllt ist. Der so vorgerichtete Apparat wird nach sorgfältigem Reinigen und Abtrocknen an einem daran befestigten Platindraht hängend, gewogen. Darauf lässt man durch Neigen des Apparats einige Tropfen Salzsäure aus der Kugel B auf die in A befindliche Substanz fliessen, indem man den weiteren Zufluss der Säure durch Schliessen und Oeffnen der Mündung d regulirt. Der entbundenen Kohlensäure steht der Austritt nur durch das Chlorcalciumrohr C frei. Der untere Theil von A, der die Flüssigkeit und etwa nicht gelöste Kieselsäure, Gyps etc. enthält, wird darauf in der offenen Flamme erhitzt, bis sich im oberen Theile Wasserdämpfe condensiren und diesen so stark erwärmen, dass die Hand ihn eben noch zu halten im Stande ist. Der Apparat muss dann vollständig erkalten, während welcher, ungefähr 3 bis

4 Stunden betragenden Zeit, der Verschluss von c durch ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr ersetzt wird, d aber verschlossen bleibt, damit nur trockne Luft in den Apparat eintreten kann. Ehe man wieder wägt, muss vermittelst der Wasserluftpumpe eine Stunde lang ein sehr langsamer, trockener Luftstrom durch den Apparat gesaugt werden; man verbindet mit d ein Chlorcalciumrohr, damit getrocknete Luft dort eintrete und bei c ebenfalls trocken den Apparat wieder verlasse. Um das Eintreten von Luftfeuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr C zu vermeiden, hat man auch vor diesem noch ein Chlorcalciumrohr anzubringen. Nach dem Durchleiten von Luft ist der Apparat zum ersten Male wiederzuwägen, dann sind alle Operationen, vom Erhitzen der Flüssigkeit an zu wiederholen, bis das Gewicht nach dem Durchleiten von Luft constant geblieben ist. Nach dem zweiten Erhitzen findet man beim Wiederwägen gewöhnlich noch eine Abnahme von 0,001 bis 0,0005 Grm. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure.

§. 21. Bestimmung der SiO_2.

Die Flüssigkeit, die nach der Bestimmung der Kohlensäure im Apparate bleibt, wird in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockenheit verdampft, die völlig trockene Masse mit Salzsäure befeuchtet und die Kieselsäure, die beim Behandeln der Masse mit Wasser und Salzsäure zurückbleibt, abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Enthält sie viel organische Substanzen, was sich durch eine Färbung zu erkennen gibt, so sucht man dieselben durch Ausziehen mit Aether oder Alkohol vor dem Glühen zu trennen. Der Rückstand, welcher nach dem Verdunsten des Alkohols oder Aethers zurückbleibt, wird gewogen und bei der Analyse als «unbestimmbare organische Substanz» mit aufgeführt. Da die Kieselsäure mit Gyps und Spuren von schwefelsaurem Baryt oder Strontian verunreinigt sein kann, so muss dieselbe vor dem Filtriren so lange mit verdünnter Salzsäure behandelt werden, bis darin durch Flammenreaction im Holzstäbchen keine Schwefelsäure mehr erkennbar ist. Sie muss sich nach dem Glühen vollständig in mässig concentrirter Kalilauge bei gelindem Erwärmen lösen. Bleibt ein Rückstand von ursprünglich im Mineralwasser aufgeschlämmten Verunreinigungen, so ist derselbe nach dem Verdünnen der Lösung abzufiltriren und von dem Gewicht der Kieselsäure in Abrechnung zu bringen.

Das Filtrat der Kieselsäure wird in einer Gewichtsbürette dem Gewichte nach genau bestimmt und in drei Portionen getheilt.

§. 22. Bestimmung der SO_3.

In der ersten Portion bestimmt man auf dieselbe Weise wie in §. 10 angegeben wurde, die Schwefelsäure.

§. 23. Bestimmung der PhO_5.

Die zweite Portion wird nach dem Oxydiren mit Chlorwasser kochend mit kohlensäurefreiem Ammoniak unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses gefällt. Der Niederschlag wird, um etwa mitgefälltes Mangan wieder in Lösung zu bringen, nach dem Abfiltriren in Salzsäure gelöst und abermals mit Ammoniak heiss gefällt und darauf so rasch wie möglich filtrirt. Das Filtrat vereinigt man mit der vom ersten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, der Niederschlag aber wird nach dem Auswaschen, Glühen und Wägen mit dem sechsfachen Gewichte eines Gemenges aus sechs Theilen kohlensaurem Natron und anderthalb Theilen reiner Kieselsäure im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist und aus dem Filtrat durch Eindampfen mit Salzsäure, wie bekannt, die etwa noch vorhandene kleine Spur Kieselsäure abgeschieden. Jetzt erst wird die im Filtrate befindliche Phosphorsäure durch eine Mischung von Chlormagnesium, Salmiak und Ammoniak gefällt. Die Mischung wird bereitet durch Lösen von Chlormagnesium in ungefähr dem sechsfachen Volum Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Filtriren. Der entstandene Niederschlag wird geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

§. 24. Bestimmung des Fe_2O_3.

Der Rückstand von der wässerigen Lösung der Schmelze, welcher neben Kieselsäure Eisenoxyd und Thonerde enthält, wird in rauchender Salzsäure gelöst, zur Entfernung der Kieselsäure bis zur Trockenheit verdampft, mit Wasser und wenig Salzsäure erwärmt, filtrirt und das Filtrat, welches ausser Eisenoxyd und Thonerde auch noch Spuren von Kalk und Magnesia enthalten kann, kochend mit einer eben genügenden Menge Ammoniak gefällt. Das Filtrat wird mit der Hauptlösung, in der noch Mangan, Kalk und Magnesia zu bestimmen sind, vereinigt, der abfiltrirte Niederschlag aber in einer Platinschale wieder in Salzsäure gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von Aetzkalilösung behandelt. Die Thonerde bleibt nach einiger Digestion auf dem Wasserbade in dem Ueberschuss des Kali's gelöst und kann durch ein Filter von dem Eisenoxyd getrennt werden. Letzteres muss jedoch, da es hartnäckig Kali zurück-

hält, nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt werden, ehe es geglüht und gewogen wird.

§. 25. Bestimmung der Al_2O_3.

Die alkalische Thonerdelösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium versetzt und die dadurch gefällte Thonerde ausgewaschen, geglüht und gewogen.

§. 26. Bestimmung des MnO.

Die Hauptlösung, aus welcher durch Ammoniak das Eisenoxyd, die Thonerde und die Phosphorsäure entfernt wurden, mit der man die verschiedenen Kalk, Magnesia und Mangan enthaltenden Filtrate vereinigt hat, wird mit Salzsäure angesäuert in einer Platinschale auf ein geringes Volum verdampft, dann die häufig vorhandene Spur Mangan durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und rasch abfiltrirt. Der Niederschlag von Schwefelmangan wird in Salzsäure gelöst, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch eine eben hinreichende Menge kohlensaures Natron unter starkem Kochen wieder gefällt und als Mn_3O_4 gewogen.

§. 27. Bestimmung von CaO, BaO, SrO und MgO.

Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat vom Schwefelmangan concentrirt man wieder auf dem Wasserbade, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und verfährt zur Bestimmung von Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia genau wie in §. 11, 12, 13, 14 und 15 angegeben.

C. Gesammt-Bestimmungen.

§. 28. Hauptbestandtheile.

Es werden abermals einige Flaschen Mineralwasser, wie oben in der Platinschale*) eingedampft; der Abdampfungsrückstand wird jetzt nicht, wie früher, in einen in Wasser löslichen und einen darin unlöslichen Theil zerlegt, sondern direct in Salzsäure, wozu die Salzsäure aus den Flaschen mit verwendet wird, gelöst.

§. 29. Bestimmung von SiO_2, CaO, BaO, SrO, MgO, FeO, MnO, SO_3.

Es wird nun zuerst, wie früher angegeben, die Kieselsäure und etwa vorhandene organische Substanz bestimmt; das Filtrat, nachdem man es

*) Wenn das Wasser, wie gewöhnlich, salpetersaure Salze enthält, muss man sich, um nicht Platin aufgelöst zu erhalten, einer Porzellanschale bedienen.

gewogen, mittelst einer Gewichtsbürette in drei Theile getheilt; im ersten die Schwefelsäure, im zweiten alle andern vorhandenen Stoffe mit Ausnahme von Alkalien und des Chlors, wozu besondere Portionen des Wassers dienen, der Reihe nach bestimmt, während der dritte Theil als Reserve zurückgestellt wird.

§. 30. Bestimmung von Cl, KCl, NaCl.

Zur Chlorbestimmung wird so viel neues Wasser genommen, dass ungefähr 0,5 bis 1 Grm. Chlorsilber erhalten wird; zur Gesammt-Alkalien-Bestimmung so viel, dass gegen 0,4 bis 1 Grm. Chloralkalien vorhanden sind. Beide Bestimmungen sind in der §. 16 und 17 angegebenen Weise vorzunehmen.

§. 31. Freie und gebundene CO_2.

Zur Gesammt-Kohlensäure-Bestimmung wird der Inhalt einer von den schon an der Quelle hierzu vorbereiteten Flaschen (§. 4) nach wenigstens zwei Monate langem Stehen, mit Hülfe der Wasserluftpumpe so rasch als möglich filtrirt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Der Trichter ist während der Filtration durch eine mit Ammoniakflüssigkeit befeuchtete Pappenscheibe bedeckt zu halten. Der fest an den Wänden der Flasche haftende Theil des Niederschlages wird, nach dem sorgfältigen Abwaschen mit destillirtem Wasser, in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt und wie oben §. 19 bei der Kohlensäure-Bestimmung im unlöslichen Theile näher beschrieben, behandelt. Die bei 100° C. getrockneten Niederschläge werden ohne Verlust in den Kohlensäure-Apparat Fig. 6 Taf. IV gebracht, die Filteraschen nach dem Abdampfen derselben mit kohlensäurehaltigem Wasser hinzugefügt und die Kohlensäure unter Beobachtung der §. 19 erwähnten Vorsichtsmaassregeln genau bestimmt.

Da das zu dieser Kohlensäurebestimmung verwandte Mineralwasser nicht gewogen, sondern gemessen wird, so muss das Gewicht desselben berechnet werden, wobei man, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, annehmen darf, dass das Verhältniss der specifischen Gewichte von reinem Wasser und Mineralwasser bei den in Betracht kommenden gleichen Temperaturen dasselbe bleibt.

Die Maassflasche fasse bei t Grad G Gramm Wasser von t Grad. Es sei ferner die Temperatur des Mineralwassers und Maassgefässes beim Einfüllen des ersteren t_1, das specifische Gewicht des reinen Wassers bei t Grad s, bei t_1 Grad s_1, das Verhältniss des specifischen Gewichts des Mineralwassers und des reinen Wassers bei gleichen Temperaturen s_2, der

Ausdehnungscoëfficient des Glases α und endlich G_1 das gesuchte Gewicht des Mineralwassers, so ist

$$\frac{s_2 s_1}{s} \frac{(1 + \alpha t_1)}{(1 + \alpha t)} G = G_1;$$

setzt man z. B. $G = 411{,}06$, $t = 15^0$ C, $t_1 = 30^0$ C, $\alpha = 0{,}000025$, $s = 0{,}99930$, $s_1 = 0{,}99596$, $s_2 = 1{,}00295$, so ist

$$G_1 = 411{,}05.$$

§. 32. Selten vorkommende Stoffe.

Man verdampft, je nach dem Salzgehalt des zu untersuchenden Wassers, 10—50 Liter desselben unter successivem Zusatz von so viel kohlensaurem Natron, dass die Flüssigkeit immer schwach alkalisch bleibt, zur Trockenheit. Bei sehr salzreichem Wasser kann man, um die Anwendung allzugrosser Gefässe zu vermeiden, das sich ausscheidende Chlornatrium von Zeit zu Zeit von der Flüssigkeit trennen; es ist hierbei jedoch nöthig, dass die Flüssigkeit nach jedem Zusatz einer neuen Wasserportion wenigstens eine halbe Stunde bei 100 ⁰ C. erhitzt war, ferner, dass man nur das in der Wärme sich abscheidende Salz trennt, da beim Abkühlen auch andere Salze mit auskrystallisiren. Das ausgeschiedene Salz wird von der Mutterlauge durch Waschen mit etwas kaltem Wasser auf einem Trichter befreit und das Waschwasser in die Schale zurückgegeben. Das auskrystallisirte Salz löst man in Wasser, um den von demselben umschlossenen Rückstand mit dem Gesammtrückstand zu vereinigen. Diesen Gesammtrückstand digerirt man mit heissem Wasser und filtrirt die Lösung ab. Auf dem Filter bleiben dann ein grosser Theil der Kieselsäure, die kohlensauren Salze von Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia mit den schwefelsauren Salzen der ersten drei Basen gemengt, Fluorcalcium, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde und phosphorsaurer Kalk.

§. 33. Bestimmung des Fl.

Behandelt man dieses Gemenge nach dem Abspritzen vom Filter mit kalter oder verdünnter Salzsäure, so bleibt Kieselsäure, schwefelsaurer Kalk, -Baryt und -Strontian, sowie Fluorcalcium ungelöst. Dieser Rückstand wird, nach dem völligen Auswaschen, mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgezogen. Es bleiben kohlensaurer Kalk, -Baryt und -Strontian ungelöst. Der wässrige Auszug wird durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammoniak von Kieselsäure befreit, darauf beinahe vollständig mit Salzsäure neutralisirt und die klare,

noch etwas alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Chlorcalcium versetzt, zur Trockenheit eingedampft und etwas erhitzt. Der bei dem Ausziehen mit Wasser hinterbleibende Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, schwach geglüht, dann im Platintiegel mit Essigsäure, zuletzt mit Wasser so lange ausgezogen, bis constantes Gewicht gefunden wird. Der jetzt gebliebene Rückstand muss in bekannter Weise auf Fluor geprüft werden.

Die von dem Gesammtrückstand §. 32 abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung von Borsäure, Jod und Brom in drei gewogene Portionen getheilt.

§. 34. Bestimmung der BoO_3.

Zur Bestimmung der Borsäure wird die erste dieser Portionen mit Salzsäure angesäuert, mit ungefähr 1 Grm. Chlormagnesium und etwas Salmiak versetzt, mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, dann in einer Platinschale unter häufigem Zusatz von Ammoniak, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Die geglühte Masse wird dann mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat abermals mit Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak versetzt, und mit der Vorsicht, dass stets freies Ammoniak vorhanden ist, zur Trockne gebracht, geglüht und der Rückstand abermals mit Wasser ausgezogen. Die beiden so erhaltenen, sehr gut ausgewaschenen Rückstände werden in einem gewogenen Platintiegel mehrere Male mit Wasser befeuchtet, zur Trockne verdampft, geglüht und schliesslich gewogen. In einem unwägbaren Pröbchen erkennt man dann, nach dem Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure durch Flammenreaction sowohl, als durch Beobachtung des Spectrums die Anwesenheit der Borsäure. Ihre Quantität bestimmt man, indem man den wiedergewogenen Rückstand in zwei Theile theilt, in dem einen grösseren Theile nach dem Lösen in kalter Salpetersäure das Chlor durch salpetersaures Silber, im andern Theile nach dem Lösen in Salzsäure durch phosphorsaures Natron und Ammoniak die Magnesia fällt.

Es sei

A das Gewicht des aus Magnesia, Chlormagnesium und Borsäure bestehenden Gemenges,

B das Gewicht des daraus erhaltenen Chlorsilbers,

C das Gewicht der daraus erhaltenen phosphorsauren Magnesia,

b das gesuchte Gewicht der Borsäure,

so ist

$$b = A - \frac{Cl - O}{Ag + Cl} B - \frac{2(Mg + O)}{2Mg + 7O + Ph} C$$

oder

$$b = A - 0{,}19142\ B - 0{,}36037\ C.$$

§. 35. Bestimmung des J.

Die zweite der abgewogenen Portionen wird zur Jodbestimmung in einem Stöpselcylinder mit Salzsäure schwach angesäuert, dann soviel Chloroform hinzugefügt, dass nach dem Schütteln einige CC. ungelöst bleiben und nun aus einer, während des Versuches vom Tageslicht nicht getroffenen Bürette titrirtes Chlorwasser nach und nach hinzugesetzt. Nach jedem neuen Zusatz wird die Mischung stark geschüttelt, bis die bei Gegenwart von Jod zuerst eingetretene violette Färbung des Chloroforms gerade eben völlig wieder verschwunden und bei gleichzeitigem Vorhandensein von Brom durch eine schwachgelbliche Färbung ersetzt ist. Die Concentration des zu verwendenden Chlorwassers muss sich nach dem grösseren oder geringeren Jodgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit richten. Bei Bestimmung von äusserst geringen Mengen muss man ein bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Chlorwasser bis auf das 20fache seines Volumens verdünnen, bei jodreicheren Mutterlaugen genügt die Verdünnung des gesättigten Chlorwassers auf das doppelte Volumen. Von dem verdünnteren Chlorwasser verwendet man zur Titerstellung 100 bis 150 CC., von dem concentrirteren nur 30 bis 40; man bewerkstelligt dieselbe nach der bekannten Methode mittelst einer sehr verdünnten schwefligen Säure und einer Jodlösung von bekanntem Gehalt.

Nennt man

α das Gewicht des reinen Jods in einem CC. der titrirten Jodlösung,

n die Anzahl der angewandten Cylinder schwefliger Säure,

t die Anzahl CC. der titrirten Jodlösung, die zur Zersetzung eines Cylinders der schwefligen Säure erforderlich ist,

t_1 die Anzahl CC. der titrirten Jodlösung, die gebraucht wurde, um den Ueberschuss der nach ganzen Cylindern zugesetzten schwefligen Säure zurückzutitriren,

T die Anzahl CC. Chlorwasser, die zur Titerstellung des Chlorwassers verwandt ward,

T_1 die Anzahl CC. des titrirten Chlorwassers, die zur Entfärbung des Chloroforms erforderlich ist,

i die Menge des zu bestimmenden Jods,

so ist

$$i = \frac{T_1}{6T} \alpha (nt - t_1).$$

§. 36. Bestimmung des Br.

Zur Brombestimmung verwendet man die noch übrige dritte Portion. Es ist für diese Bestimmung erforderlich, dass die Flüssigkeit absolut farblos ist; zeigt sie eine gelbliche Färbung, so wird sie mit etwas Aetznatron versetzt, verdampft, eingetrocknet und zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht. Man kann auch die Flüssigkeit, in der das Jod bestimmt wurde, mit kohlensaurem Natron übersättigen, schütteln, zur Trockenheit verdampfen und glühen. Die filtrirte wässrige Lösung oder die ursprünglich ungefärbte Flüssigkeit wird dann in einer möglichst weissen Porzellanschale so weit eingedampft, dass sich beinahe Salze ausscheiden, kochend mit Salzsäure fast neutralisirt, nach längerem Kochen etwas sauer gemacht und zu der kochenden Flüssigkeit tropfenweise titrirtes Chlorwasser aus einer während des Versuchs vor dem Tageslichte geschützten Bürette unter der Vorsicht hinzugefügt, dass die Austropfung des Chlorwassers dicht über dem Niveau der Flüssigkeit geschieht. Durch lebhaftes Kochen bewirkt man immer wieder Entfärbung der durch das ausgeschiedene Brom und Jod gelb gefärbten Flüssigkeit. Das Ende der Operation ist eingetreten, sobald einige Tropfen Chlorwasser keine Färbung mehr hervorbringen. Die gesuchte Brommenge b ergibt sich aus der Gleichung

$$b = \frac{Br}{J} \left[\frac{T_2}{T} \alpha (nt - t_1) - i_1 \right],$$

wo T_2 die Anzahl Cubikcentimeter Chlorwasser bezeichnet, welche zur Austreibung des Broms und Jods nöthig war, i_1 das neben dem Brom vorhandene Jod, und die übrigen Zeichen dieselbe Bedeutung haben, wie in der vorhergehenden Gleichung.

§. 37. Auffindung des Rb, Cs und Tl.

Um die geringsten Spuren von Rubidium, Cäsium und Thallium zu entdecken, werden bei Mangel an Material die zur Brom- und Jod-Bestimmung benutzten Mutterlaugen mit dem Filtrat von der borsauren Magnesia vereinigt, concentrirt und durch Platinchlorid in der Kälte gefällt. Nach 24 Stunden wird der entstandene Niederschlag in einer Platinschale 30 Mal mit wenig Wasser, welches den immer geringer

werdenden Niederschlag eben bedecken muss, ausgekocht, indem man jedesmal die noch heisse Lösung ohne Filter durch Decantation entfernt. Der in den Flüssigkeiten der 30 Auskochungen entstandene Niederschlag wird nochmals in der eben beschriebenen Weise behandelt und der dadurch erhaltene schwerlösliche, blassgelbe Rückstand mit dem ersten Auskochungsrückstand vereinigt. Während der Auskochungen prüft man den Rückstand von Zeit zu Zeit vor dem Spectralapparat am Platindraht, wobei sich, wenn Cäsium und Rubidium vorhanden sind, die Spectren dieser Substanzen immer reiner und deutlicher zeigen. Ist Thallium vorhanden, so zeigt sich dieses bei ein oder der anderen Probe während der fortgeschrittenen Auswaschungen durch seine charakteristische Linie. In Rückständen der ersten und letzten Auskochungen beobachtet man die Thalliumlinie gewöhnlich nicht.

§. 38. Bestimmung des Li.

Zur Lithionbestimmung kann eine besondere Portion Wasser, oder bei Mangel an Material auch das Filtrat von dem zur Rubidium- und Cäsiumnachweisung verwandten Platin-Niederschläge benutzt werden, nachdem man, wie bei der Alkalien-Bestimmung gezeigt, durch Wasserstoff das Platin aus der Lösung metallisch abgeschieden hat. Man kocht mit einem Ueberschuss von Barytwasser, fällt aus der filtrirten Flüssigkeit Baryt, Kalk etc. mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, filtrirt wieder, verdampft das Filtrat zur Trockenheit und erhitzt den Rückstand bis zur Entfernung aller Ammoniaksalze. Ist, wie fast immer, noch viel Chlornatrium zugegen, so kann man die Masse in Wasser lösen, mit Salzsäure schwach ansäuern und verdampfen, bis eine bedeutende Quantität Chlornatrium auskrystallisirt ist. Man sammelt dieses auf einen Trichter, lässt die Mutterlauge so vollständig wie möglich abtropfen, wäscht 3 bis 4mal mit kaltem Wasser, worauf man das Eindampfen der Mutterlauge, sowie der Waschwasser wiederholt, bis eine hinreichende Menge Chlornatrium entfernt ist. Jetzt wird ganz zur Trockenheit verdampft, über freiem Feuer erhitzt, bis alle Feuchtigkeit vertrieben ist, dann der Rückstand mit absolutem Alkohol abgerieben, in einen Kolben gebracht und einige Zeit digerirt, während man ab und zu umschüttelt. Der Alkohol wird dann auf ein Faltenfilter abgegossen, der Rückstand im Kolben mit einer neuen Portion Alkohol geschüttelt, durch Eintauchen in heisses Wasser erwärmt, der Alkohol wieder abgegossen und dieses noch drei bis sechsmal wiederholt. Aus den vereinigten Filtraten wird der Alkohol

bis auf einen kleinen Rest abdestillirt; dieser letztere unter Wasserzusatz in einer Platinschale verdampft und die trockene Masse zur Zerstörung der organischen Substanzen schwach geglüht. Der Rückstand wird nach dem Lösen in Wasser und Salzsäure mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak behandelt und die Operationen so lange wiederholt, als noch durch die letzteren Reagentien ein Niederschlag entsteht; man hat dabei keine Fällung von kohlensaurem Lithion zu befürchten, da das Lithion aus mässig concentrirten kochsalzhaltigen Lösungen durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt wird. Um das Kochsalz aus dem, von Ammoniaksalzen durch Glühen befreiten, unreinen Chlorlithium möglichst zu entfernen, wird das Ausziehen der stark getrockneten Masse mit absolutem Alkohol so lange wiederholt, bis eine unwägbare Probe des Alkoholrückstandes eine deutliche Flammenreaction auf Lithion zeigt. Die nach dem Verdampfen des alkoholischen Auszugs zurückbleibende Masse wird genau wie bei der Alkalienbestimmung durch Befeuchten mit Salzsäure, Erhitzen bis zum beginnenden Glühen auf ein constantes Gewicht gebracht, dann in Wasser gelöst und die Flüssigkeit, deren Gesammtgewicht ermittelt ist, vermittelst der Gewichtsbürette in drei Theile getheilt.

Im ersten Theile bestimmt man, wie oben angegeben, Kali als Kaliumplatinchlorid und Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia; auch hier ist keine Fällung von phosphorsaurem Lithion zu befürchten, die nur dann entsteht, wenn die Flüssigkeit erhitzt oder abgedampft wird; im zweiten Theile wird das Chlor als Chlorsilber bestimmt, während der dritte Theil als Reserve bleibt.

Es sei

A das Gewicht des Chlorlithiums sammt den beigemengten Chlorüren des Natriums, Kaliums und Magnesiums,
B das Gewicht des A entsprechenden Chlorplatinkaliums;
C das Gewicht der A entsprechenden pyrophosphorsauren Magnesia,
D das Gewicht des A entsprechenden Chlorsilbers,
l das gesuchte in A enthaltene Gewicht des Chlorlithiums,

so ist

$$l = \frac{D - \frac{Ag + Cl}{Na + Cl} A + \frac{(Ag + Cl)(Ka - Na)}{(Pt + Ka + 3Cl)(Na + Cl)} B}{\frac{Ag + Cl}{Li + Cl} - \frac{Ag + Cl}{Na + Cl}}$$

$$-\frac{\frac{2(Ag+Cl)(Mg-Na)}{(2Mg+Ph+7O)(Na+Cl)}C}{\frac{Ag+Cl}{Li+Cl}-\frac{Ag+Cl}{Na+Cl}}$$

oder

$$l = 1{,}0822\,D - 2{,}6523\,A + 0{,}17498\,B - 0{,}52807\,C.$$

§. 39. Bestimmung von NH_3 und NO_5.

Die Menge Ammoniak und Salpetersäure, die das Mineralwasser enthält, wird in ein und derselben Portion des Wassers bestimmt. Gewöhnlich genügen dazu 500 bis 800 Grm. Man giesst das Wasser durch einen Trichter mit langer Röhre in eine untubulirte Retorte Fig. 2 Taf. IV, deren Hals in der Mitte an einer Stelle durch Einfallenlassen vor der Glasbläserlampe etwas verengt ist, fügt dann concentrirte kalte salpeterfreie Kalilösung, die ungefähr 20 Grm. zuvor geglühtes Aetzkali enthält, hinzu und zieht den Trichter vorsichtig, ohne dass der Hals der Retorte benetzt wird, heraus. Die Retorte wird nun, mit aufwärts gerichtetem Halse über einem, anfangs schwachen, später etwas lebhafteren Kohlenfeuer erhitzt und das Destillationsproduct durch die abwärts geführte Glasröhre b, an deren unteres Ende ein Kautschukventil befestigt ist, in abgekühlter titrirter Schwefelsäureflüssigkeit von bekanntem Säuregehalt aufgefangen. Ist fast die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt, so dampft man das Destillat im Wasserbade bis zu einem kleinen Volumen ein und bestimmt den Gehalt desselben an noch vorhandener freier Schwefelsäure abermals durch Titration. Nennt man

t die Anzahl Cubikcentimeter der zur Aufnahme der Destillationsproducte benutzten Säureflüssigkeit,

α das Gewicht der in einem Cubikcentimeter derselben enthaltenen wasserfreien Schwefelsäure,

t_1 die durch Titriren mit Natronlösung in Cubikcentimetern gefundene Menge der im Destillat unneutralisirt gebliebenen Säureflüssigkeit,

a das Gewicht des zu bestimmenden in Wasser enthaltenen Ammoniaks, so ist

$$a = \frac{NH_3}{SO_3}\alpha(t - t_1)$$

oder

$$a = 0{,}42603\,\alpha\,(t - t_1).$$

Um die Salpetersäure zu bestimmen, bringt man in den in der Retorte bleibenden Rückstand von der Ammoniakbestimmung, nachdem man denselben über freiem Feuer noch weiter concentrirt hat, 4 bis 6 Zink-Eisenspiralen (erhalten durch Umwickeln eines Glasstabes mit aufeinandergelegten blanken Zink- und Eisenstreifen, deren Oberfläche man kurz vorher durch verdünnte Salzsäure und darauf folgendes Waschen mit destillirtem Wasser vollständig gereinigt hat. Der Hals der Retorte (Fig. 2 Taf. IV) ist jetzt von a bis c mit Glasstückchen anzufüllen, damit bei dem während des ersten Aufkochens stattfindenden sehr starken Schäumen desto sicherer ein Ueberspritzen von Kalitröpfchen vermieden wird. Man stellt darauf den Apparat wieder, wie bei der Ammoniakbestimmung auf und lässt den sich bald entwickelnden Wasserstoff 12 Stunden lang aus dem Kautschukventil in eine vorgelegte Flüssigkeit von bekanntem Schwefelsäuregehalt eintreten. Nach dieser Zeit erhitzt man die Retorte im Wasserbade, bis die Wasserstoffentwicklung aus dem Inhalt derselben aufgehört hat, was je nach der Concentration der Aetzkalilösung nach zwei bis drei Stunden der Fall ist, fügt dann zum Inhalt der Retorte, indem man den Kork bei a (Fig. 2) öffnet, etwa eine Maassflasche voll frisch destillirten, kalten, ammoniakfreien Wassers und erhitzt über Kohlenfeuer, bis wieder wenigstens ungefähr die Hälfte des Retorteninhalts in die titrirte Säure überdestillirt ist. Es ist nöthig, nach Beendigung der Operation die Reaction der oberen Glasstückchen im Retortenhalse mit rothem Lackmuspapier zu prüfen. Reagirt das anhängende Wasser dort alkalisch, so muss die ganze Reihe der Operationen von der Ammoniakbestimmung an wiederholt werden. Haben t, t_1 und α dieselbe Bedeutung wie im vorhergehenden Versuch, so beträgt das im Mineralwasser vorhandene Gewicht wasserfreie Salpetersäure

$$s = \frac{NO_5}{SO_3}\,\alpha(t - t_1)$$

oder

$$s = 1{,}351\ \alpha\ (t - t_1).$$

§. 40. Nachweisung des As, Sb und Sn.

Zur Auffindung geringer Spuren von Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink und Titan wendet man am besten Quellenabsätze an. Eine Quantität derselben wird, nachdem sie so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Chlorreaction mehr zeigt, getrocknet, in einem Porzellantiegel mit dem doppelten Gewichte Kali-

salpeter gemengt und geschmolzen. Der filtrirte wässrige Auszug der Schmelze wird mit Schwefelsäure zur Vertreibung der Salpetersäure etc., eingedampft, mit Wasser wieder verdünnt und nach längerem Kochen mit schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit Schwefelkaliumlösung übergossen und die filtrirte Lösung mit einem grossen Ueberschuss an schwefliger Säure auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft. Der entstandene schwefelreiche Niederschlag enthält das Antimon und Zinn, die davon abfiltrirte Flüssigkeit das Arsenik; alle drei werden am sichersten und einfachsten durch Flammenreactionen erkannt.

§. 41. Nachweisung von Pb, Bi und Cu.

Eine andere Portion Schlamm wird mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockenheit verdampft, mit Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag wird zur Zerstörung der organischen Substanzen mit rauchender Salpetersäure oxydirt, mit Kali neutralisirt, mit Schwefelkalium ausgezogen und das Filtrat durch schweflige Säure nochmals auf Arsen, Antimon und Zinn geprüft. Das vom Schwefelkalium nicht gelöste wird in der gewöhnlichen Weise durch Lösen in Salpetersäure, Versetzen mit Schwefelsäure u. s. w. auf Blei, Wismuth und Kupfer untersucht, wobei noch die geringsten Spuren von Wismuth nach der Reduction des Metalls im Kohlenstäbchen durch die Reaction mit Zinnchlorür und Aetznatron erkannt werden können.

§. 42. Nachweisung von Mn, Co, Ni und Zn.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag untersucht man in bekannter Weise nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse auf Mangan, Kobalt, Nickel und Zink. Bei Gegenwart von sehr viel Eisen kann man Spuren von Nickel und Kobalt auch in der Weise erkennen, dass man das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage, bis der Schwefelwasserstoff völlig ausgetrieben ist, kocht, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit frisch gefälltem, kein Kobalt und Nickel enthaltendem Schwefelmangan kocht. Der so entstehende Niederschlag ist auf Kobalt und Nickel zu untersuchen.

§. 43. Nachweisung von Sr, Ba und Ti.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird, wie bekannt, auf schwefelsauren Strontian und Baryt untersucht; die dabei erhaltene in Salzsäure

unlösliche Kieselsäure wird mit kohlensaurem Natron behandelt und der darin unlösliche Theil mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufgeschlossen und auf Titansäure in bekannter Weise untersucht.

3. Berechnung der Analyse. *)

§. 44. Zusammenstellung der Versuche.

Zur Berechnung der Analyse schreitet man erst nach Vollendung sämmtlicher analytischer Arbeiten. Es ist jedoch sehr zweckmässig, schon während der Ausführung der Versuche die in den aliquoten Theilen gefundenen Niederschläge auf 10000 Theile Wasser zu übertragen und die direct gefundenen sowohl, wie die auf 10000 Theile Wasser berechneten Niederschläge in tabellarischer Form wie Tabelle B und C zeigt, übersichtlich zusammenzustellen. Die letzten Columnen dieser Tabellen enthalten die 10000 Grm. Mineralwasser entsprechenden Bestimmungen.

§. 45. Versuche auf reine Niederschläge berechnet.

Man berechnet nun zunächst, wie es oben bei jeder der einzelnen Bestimmungen angegeben ist, aus diesen unreinen Niederschlägen die Gewichte der reinen und stellt sie, wie in Tabelle D geschehen, übersichtlich zusammen.

§. 46. Controle.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich eine Controle für die Bestimmung der Schwefelsäure, des Kalks, Strontians, der Magnesia, des Natrons und des Kalis. Die Summe der für diese Körper im löslichen und unlöslichen Theil gefundenen Zahlen müssen nämlich den bei den Gesammtbestimmungen erhaltenen Zahlen nahezu gleich sein, wie Columne IV und V der Tab. D zeigt. Ergeben sich grosse Differenzen, so müssen die betreffenden Versuche wiederholt werden.

Columne VI enthält die Mittelwerthe der mehrfach ausgeführten Bestimmungen, die der weiteren Berechnung zu Grunde zu legen sind. Die dem löslichen und unlöslichen Theile des Mineralwassers zukommenden Antheile dieser Mittelwerthe berechnet man den direct gefundenen proportional. Es sei a das im löslichen Theile, b das im unlöslichen Theile gefundene Gewicht eines Niederschlags, M der aus mehreren Versuchen berechnete in Columne V aufgeführte Mittelwerth von a + b, so erhält

*) Als Beispiel ist ein gemischtes Mineralwasser gewählt, in welchem alle wichtigeren in Mineralwassern vorkommenden Verbindungen vertreten sind.

man die dem Mittelwerthe M in Col. VI entsprechenden Antheile des löslichen und unlöslichen Theils a_1 und b_1 aus der Gleichung:

$$\frac{a}{a+b} M = a_1 \qquad \frac{b}{a+b} M = b_1.$$

§. 47. Ausgleichung der Beobachtungsfehler.

Columnen II_a . II_b der Tabelle E enthalten diese Mittelwerthe sämmtlicher Bestimmungen des löslichen und unlöslichen Theils des Mineralwassers nach Säurebestimmungen und Basenbestimmungen geordnet. In der ersten Columne sind die *einem* Aequivalent Säure oder *einem* Aequivalent Basis entsprechenden chemischen Formeln der zu bestimmenden Säuren und Basen verzeichnet.

§. 48. Weitere Controle.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich abermals eine Controle für die Bestimmungen des löslichen Theils: Dividirt man die Zahlen der Columne II_a durch die numerischen Werthe jeder der ihnen zukommenden chemischen Formeln in Col. I_a, so erhält man die Zahlen der Col. III_a, welche die einzelnen Bestimmungen in Bruchtheilen von Aequivalenten ausdrücken. Die Summe dieser Bruchtheile, die den einzelnen Säurebestimmungen entsprechen, einerseits und die Summe der einzelnen den Basenbestimmungen zukommenden Aequivalentbrüche andererseits müssten gleich sein, wenn alle Versuche fehlerlos gewesen wären. Columne IV_a enthält diese beiden Summen S und S_1, deren Differenz mithin einen Maassstab für die Genauigkeit der Versuche giebt.

Der in dieser Differenz ausgedrückte von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern der einzelnen Bestimmungen herrührende Fehler wird am Zweckmässigsten auf die einzelnen Beobachtungen nach einem Ausgleichungsprincipe vertheilt, das sich auf folgende Betrachtung stützt: Während man von den Wägungsfehlern, welche als verschwindend klein gegen die übrigen Beobachtungsfehler betrachtet werden müssen, ganz absehen kann, ist die Hauptquelle der Versuchsfehler in den Verlusten und Ueberschüssen zu suchen, welche durch die nicht völlige Unlöslichkeit der Fällungen herbeigeführt werden. Da die erste Bedingung für gut ausgeführte analytische Arbeiten die ist, dass nahezu ein und dasselbe Verhältniss zwischen der Masse der Fällungs- und Auswaschungsflüssigkeiten einerseits und der Masse der von diesen zu trennenden Niederschläge andererseits, bei kleinen wie grossen Fällungen möglichst innegehalten werde, so

ist es angezeigt, die Grösse der zu erwartenden Beobachtungsfehler dem Gewicht des Niederschlags proportional zu setzen, indem man auf die, keiner Schätzung fähige Verschiedenheit der Fehlergewichte verschieden zusammengesetzter Niederschläge keine Rücksicht nimmt.

Es seien a b c . . . die zur Berechnung der Säuren in Col. III_a Tab. E zusammengestellten Aequivalentbrüche; a_1 b_1 c_1 . . . dieselben in Col. III_a den Basen entsprechenden Werthe. S die Summe der ersteren, S_1 die Summe der letzteren Werthe und ε der den einzelnen Werthen anhaftende wahrscheinlichste Fehler, so hat man

$$1) \ldots a\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)+b\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)+c\left(1+\frac{\varepsilon}{a}\right)+\ldots$$
$$=a_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)+b_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)+c_1\left(1-\frac{\varepsilon}{a}\right)+\ldots$$

also

$$\frac{\varepsilon}{a}=\frac{S_1-S}{S_1+S}.$$

Aus den Zahlen der Columne III_a folgt für $\frac{\varepsilon}{a}$ der Werth

0,00244462.

Columne V_a enthält die mit Hülfe dieses Werthes nach Gleichung 1) ausgeglichenen Zahlen der Columne III_a.

Sie werden der späteren Berechnung der im Mineralwasser anzunehmenden Salze zu Grunde gelegt.

Für die Niederschläge des unlöslichen Theils (Tab. E b.) ergeben sich bezüglich der Controle und Ausgleichung der gefundenen Werthe besondere Schwierigkeiten: Die mit Basen verbundene Kohlensäure wird nämlich beim Abdampfen des Mineralwassers durch die in Lösung befindliche Kieselsäure ausgetrieben und durch diesen Verlust bewirkt, dass die Niederschläge der Basenbestimmungen denen der Säurebestimmungen nicht mehr äquivalent sind, die Aequivalentsumme der letzteren vielmehr bei gut ausgeführten Analysen etwas zu gross gegen die der ersteren ausfällt, wie Columne IV_b zeigt. Muss man aus diesem Grunde auf eine schärfere Controle verzichten, so ist auch für die Ausgleichung der Beobachtungsfehler eine gleiche Sicherheit wie bei den Niederschlägen des löslichen Theils nicht vorhanden. Es bleibt daher nur übrig, die Kieselsäure als in der freien Kohlensäure des Mineralwassers aufgelöst zu betrachten, ihr Aequivalent einfach unter den Säureäquivalenten zu streichen und für

das gefundene Kohlensäureäquivalent eine Zahl zu substituiren, durch welche eine Gleichheit der Aequivalentsummen der Säuren- und Basenniederschläge hergestellt wird, wie es in Col. V_b Tab. E geschehen ist.

§. 49. Berechnung der Salze.

Löst man N Salze, welche z. B. n_6 verschiedene Basen und n_5 verschiedene Säuren enthalten, in Wasser auf, so können sich diese N Salze zu $n_6 n_5$ — N Salzen umsetzen. Ueber die Frage, ob die ursprünglichen N Salze sich in der Lösung also solche erhalten, oder ob sie sich zu jenen $n_6 n_5$ — N Salzen umsetzen, ob alle oder welche dieser möglichen Salze in der Lösung sich finden, kann, so weit unsere Kenntnisse bis jetzt reichen, weder der Versuch noch die Theorie Aufschluss geben. Eine Folge dieser Ungewissheit ist es, dass bei Mineralwassern ein und dieselbe Zusammensetzung durch ganz verschiedene Salze ausgedrückt werden kann und auch ausgedrückt zu werden pflegt, dass es z. B. in der Willkür des Beobachters liegt, in ein und demselben Mineralwasser anzunehmen, entweder schwefelsaures Natron und Chlormagnesium oder schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium oder endlich alle diese vier Salze. Durch diese Unbestimmtheit ist gegenwärtig eine Vergleichung der Zusammensetzung verschiedener Mineralwasser für den Arzt fast unmöglich gemacht. Es erscheint daher als dringendes Bedürfniss, ein Princip, wenn auch nur ein hypothetisches, aufzustellen, durch welches eine Vergleichung verschiedener Mineralwasser in Beziehung auf ihre Salze ermöglicht wird.

Man erreicht diesen Zweck, wenn man Säuren und Basen im Mineralwasser in der Weise zu Salzen gruppirt annimmt, wie diese Salze bei der Concentration ihrer Lösung durch freiwillige Verdunstung bei einer ein für allemal angenommenen Temperatur*) je nach dem Löslichkeitsgrade alle denkbar vorhandenen Salze der Reihe nach für sich auskrystallisiren würden.

Um nach diesem Principe aus den Aequivalentbrüchen der Columne V_a Tab. E die Salze im löslichen Theile des Mineralwassers zu bestimmen, muss man daher die Löslichkeit aller theoretisch darin annehmbaren Salze kennen. In Verbindung befinden sich nach Col. I_a 5 Säuren und 7 Basen, welche sich also zu 35 Salzen zusammengruppiren lassen. Enthielte das Wasser Baryterde, so würde diese mit den vorhandenen 5 Säuren noch weitere 5 Salze bilden können und dann im Ganzen 40 Salze möglich sein. Ausser den 5 zu diesen 40 Salzen verbindbaren Säuren tritt in

*) Als solche habe ich 15° C. gewählt.

dem löslichen Theile des Abdampfungsrückstandes alkalischer Mineralwasser noch Kohlensäure und zwar ausschliesslich neben Kali, Natron und Ammoniak auf. Es sind dann ausser jenen 40 Salzen noch drei mehr, also im Ganzen 43 Salze denkbar. Diese Salze sind in der folgenden Tab. A in der Ordnung ihrer zunehmenden Löslichkeit zusammengestellt:

Tabelle A.

Gewichtstheile Salz in 100 Gewichtstheilen bei 15° C. gesättigter wässeriger Lösung.

Salz	Gewichtstheile	Salz	Gewichtstheile
BaO, SO_3	0,005	SrCl	40,0
SrO, SO_3	0,018	LiO, NO_5	40,4
CaO, SO_3	0,205	CaCl	40,6
BaO, NO_5	7,6	LiCl	43,1
$NaO, 2\,CO_2$	8,6	NH_4Br	44,7
KaO, SO_3	9,4	NaBr	46,1
NaO, SO_3	11,9	SrBr	49,9
$NH_4O, 2\,CO_2$	14,3	MgO, NO_5	50,0
$KaO, 2\,CO_2$	18,3	BaBr	50,6
KaO, NO_5	21,1	CaO, NO_5	53,3
KaCl	25,0	NH_4O, NO_5	55,0
BaCl	25,8	CaBr	58,0
NH_4Cl	26,3	KaJ	58.1
NH_4J	31,4	MgJ	59,8
NH_4O, SO_3	33,0	LiJ	61,1
MgO, SO_3	33,7	LiBr	62,3
NaO, NO_5	34,0	NaJ	63,0
LiO, SO_3	34,5	SrJ	63,6
SrO, NO_5	34,8	BaJ	66,5
NaCl	35,9	MgCl	66,6
MgBr	36,0	CaJ	66,7
KaBr	38,0		

Das im untersuchten Mineralwasser auftretende, nach Tab. A schwerlöslichste Salz ist SrO, SO_3; man berechnet daher zuerst den in 10000 Grm. Wasser enthaltenen schwefelsauren Strontian, indem man den Aequivalentbruch des Chlorstrontiums Tab. E V_a mit dem Aequivalent des schwefelsauren Strontians multiplicirt.

$$0{,}0002141 \,.\, (Sr + S + 4\,O) = 0{,}019694 \text{ Grm.};$$

0,0002142 Aequivalente Chlorstrontium sind aber

0,0002142 Aequivalenten schwefelsauren Baryts

äquivalent, bleiben daher noch zur Verwendung von dem bei der Analyse gefundenen schwefelsauren Baryt

$$0,0178997 - 0,0002142 = 0,0176855 \text{ Aequivalente,}$$

vom Chlorstrontium aber

$$0,0002142 - 0,0002142 = 0,$$

also nichts mehr zur Verwendung übrig.

Das nächstschwerlösliche Salz ist nach Tabelle A der schwefelsaure Kalk.

Man hat daher nach Tab. E V_a für die in 10000 Grm. Mineralwasser enthaltene Menge schwefelsauren Kalk

$$0,0122105 \, (Ca + S + 4\,O) = 0,830802 \text{ Grm.}$$

und an noch disponibelem schwefelsaurem Baryt

$$0,0176855 - 0,0122105 = 0,0054750 \text{ Aequivalente.}$$

Das nächst schwerlösliche Salz ist schwefelsaures Kali. Der Aequivalentbruch für das Chlorplatinkalium 0,0208966 ist grösser als 0,0054750 d. h. als der noch disponibele Aequivalentbruch des schwefelsauren Baryts; die Schwefelsäure reicht daher nicht hin, alles vorhandene Kali zu sättigen. Die noch disponibelen Aequivalente 0,005475 schwefelsaurer Baryt entsprechen aber 0,005475 Aeq. Chlorplatinkalium und eben so viel Aequivalenten schwefelsauren Kalis. Man hat daher für das schwefelsaure Kali

$$0,005475 \,.\, (Ka + S + 4\,O) = 1,48028 \text{ Grm.};$$

bleibt an disponibelem schwefelsaurem Baryt

$$0,005475 - 0,005475 = 0,$$

mithin nichts mehr übrig.

Der jetzt noch zu verwendende Aequivalentbruch Chlorplatinkalium ist aber

$$0,0208966 - 0,005475 = 0,0154216.$$

Das nächst schwerlösliche Salz nach Tab. A würde KaO, SO_3 sein, welches aber nicht in Betracht kommt, da keine Schwefelsäure mehr zur Verwendung vorhanden ist; es folgt also zunächst salpetersaures Kali, welches daher in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden Salze aus dem Aequivalentbruche der Salpetersäure berechnet wird. Fährt man fort, auf diese Art sämmtliche im löslichen Theile des Mineralwassers anzunehmende Salze zu berechnen, wobei als Controle für die Berechnung der Umstand dient, dass die letzte Differenz der successiv zur Verwendung

kommenden Aequivalentbrüche 0 werden muss, so erhält man für die angenommenen 10000 Grm. Mineralwasser im löslichen Theile desselben

SrO, SO_3	0,01969	Grm.
CaO, SO_3	0,83082	„
KaO, SO_3	1,48028	„
KaO, NO_5	0,17150	„
KaCl	1,02411	„
NH_4Cl	0,07063	„
NaCl	24,27570	„
MgBr	0,05345	„
LiCl	0,05252	„
MgJ	0,01307	„
MgCl	0,01794	„

Der lösliche Theil der Mineralwässer enthält bisweilen, wie auch im vorliegenden Falle, Spuren von Thallium, Cäsium und Rubidium, die zu gering sind, um quantitativ bestimmt werden zu können. Sie bilden mit den in dem Mineralwasser auftretenden 5 Säuren $3 \times 5 = 15$ Salze. Welche von diesen 15 Salzen die schwerlöslichsten sind, ist noch unbekannt. Vermuthlich werden es die Chlorverbindungen sein. Man wird diese Stoffe daher vorläufig als solche oder allgemein als Spuren von Thallium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen aufführen können.

Was die Vertheilung der Basen und Säuren des unlöslichen Theils zu Salzen anbelangt, so sind dabei folgende Betrachtungen maassgebend: Es kommen darin vor, wenn man Kieselsäure und die vorhandenen Spuren von Thonerde als in der freien Kohlensäure aufgelöst betrachtet, an Säuren nur Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure, sowie an mit jenen verbundenen Basen nur Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Magnesia und die Oxydule des Mangans und Eisens.

Da die borsaure Magnesia von allen borsauren Salzen die schwerlöslichste Verbindung ist, so nimmt man die Borsäurespuren als an Magnesia gebunden an. Ebenso wird man die vorhandenen Spuren von Phosphorsäure als dreibasisch phosphorsauren Kalk bildend annehmen können, da die Lösungen der kohlensauren und schwefelsauren Salze von Strontian und Kalkerde, ja selbst von Baryterde noch von phosphorsaurem Natron getrübt werden. Es bleibt dann nur noch Schwefelsäure und Kohlensäure zu vertheilen. Da die zweifachkohlensauren Salze der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, sowie des Eisenoxyduls und Manganoxyduls weit löslicher sind, als die schwefelsauren Salze des Kalks und

Strontians, so berechnet man den Strontian und Baryt als schwefelsaure Salze und nimmt die noch übrige Schwefelsäure als mit Kalk verbunden an. Es bleiben dann noch Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul, die mit der allein noch disponibelen Kohlensäure sich als zu zweifachkohlensauren Salzen verbunden ergeben.

Man berechnet alle diese Salze ebenfalls aus den respectiven Aequivalentbrüchen der Niederschläge Tab. E Col. V_b, indem man von den schwerlöslichsten zu den leichtlöslicheren Salzen fortschreitend wie bei dem löslichen Theil in folgender Reihenfolge die Vertheilung vollführt:

MgO, BoO_3
$3CaO, PhO_5$
SrO, SO_3
CaO, SO_3
$CaO, 2\,CO_2$
$MgO, 2\,CO_2$
$FeO, 2\,CO_2$
$MnO, 2\,CO_2$.

Die sich bei der Rechnung ergebende letzte Differenz der Aequivalentbrüche wird hier nicht gleich 0, sondern im vorliegenden Falle $+$ 0,000310.

Dieses hat seinen Grund in dem Umstande, dass nicht *ein*, sondern *drei* Aequivalente Kalk als mit Phosphorsäure verbunden angenommen sind. Daher musste die bei der Rechnung sich ergebende Differenz zweimal so gross sein, als der Aequivalentbruch des Phosphorsäureniederschlags, nämlich

$$2 \times 0{,}000155 = 0{,}000310.$$

Die Rechnung giebt nach Tab. E Col. V_b folgende Salze für den unlöslichen Theil der Abdampfung:

MgO, BoO_3	0,04387
$3CaO, PhO_5$	0,02403
SrO, SO_3	0,05018
CaO, SO_3	0,29978
$CaO, 2\,CO_2$	2,70840
$MgO, 2\,CO_2$	0,45325
$FeO, 2\,CO_2$	0,03771
$MnO, 2\,CO_2$	0,02423

Die Kohlensäure, welche in den einfachkohlensauren Salzen enthalten ist, pflegt unter der Bezeichnung „ganz gebundene Kohlensäure“, die in

den Bicarbonaten mehr als in jenen enthaltene „halbgebundene“, und die gesammte Kohlensäure weniger der ganz- und halbgebundenen „freie Kohlensäure“ genannt zu werden.

Die Gesammtkohlensäure beträgt nach §. 31 siehe Tab. D mit Berücksichtigung des Rückstands in der Flasche 2,61595.

Zieht man davon die ganz- und halbgebundene Kohlensäure der eben berechneten kohlensauren Salze, welche 2,00085 Grm. beträgt, ab, so ergiebt sich für die freie Kohlensäure 0,6151 Grm.

Durch Auskochen des Mineralwassers*) erfährt man die Menge des absorbirten Gases, dessen Zusammensetzung man dann durch eine Analyse bestimmt.

Wenn sich die frei aufsteigenden und absorbirten Gase der Quelle, was sehr oft der Fall ist, im statischen Gleichgewicht befinden, so erhält man dieselbe Zusammensetzung der absorbirten Gase durch Rechnung aus der Volumzusammensetzung des frei in der Quelle aufsteigenden Gases.

Es seien in der Volumeneinheit des frei aufsteigenden Gases enthalten

v Volumina Kohlensäure
v_1 Volumina Sauerstoff
v_2 Volumina Stickstoff;

es seien ferner die der Quellentemperatur entsprechenden Absorptionscoefficienten dieser drei Gase a a_1 a_2**), so erhält man für die in der Volumeneinheit des Wassers absorbirten Gase u u_1 u_2

$$u = \frac{av}{av + av_1 + av_2}$$

$$u_1 = \frac{av_1}{av + av_1 + av_2}$$

$$u_2 = \frac{av_2}{av + av_1 + av_2}.$$

Es ergab der Versuch für die in der Quelle *frei aufsteigenden* Gase die Volumenzusammensetzung in der Volumeneinheit:

*) Gasometrische Methoden, p. 17.

**) Nur bei Mineralwässern, welche verdünnt genug sind, um noch zum Trinken verwendbar zu sein, können die Absorptionscoefficienten des reinen Wassers denen des Mineralwassers ohne erheblichen Fehler substituirt werden.

Kohlensäure	$0,0626 = v$
Sauerstoff	$0,0106 = v_1$
Stickstoff	$0,9268 = v_2$
	1,0000.

Man erhält daher, wenn

$$a = 0,90140$$
$$a_1 = 0,02838$$
$$a_2 = 0,01392$$

für die Volumenzusammensetzung des *im Wasser absorbirten* Gases in der Volumeneinheit des Wassers

Kohlensäure	$0,81028 = u$
Sauerstoff	$0,00434 = u_1$
Stickstoff	$0,18538 = u_2$
	1,0000.

Bezeichnet man der Reihe nach die specifischen Gewichte der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs mit

$$s = 1,5202$$
$$s_1 = 1,1056$$
$$s_2 = 0,9713,$$

so geben die Producte su, $s_1 u_1$, $s_2 u_2$ die relative Gewichtszusammensetzung der im Wasser absorbirt enthaltenen Gase, nämlich

Kohlensäure	1,23179
Sauerstoff	0,00480
Stickstoff	0,18006.

Da nun nach der eben angestellten Betrachtung die freie und halbgebundene Kohlensäure, welche durch Auskochung von 10000 Grm. Wasser erhalten werden 1,6155 Grm. wiegen, die vorstehenden Zahlen aber das relative Gewichtsverhältniss der in diesen ausgekochten Gasen enthaltenen Bestandtheile ausdrückt, so sind in 10000 Theilen des Wassers dem Gewichte nach enthalten

freie Kohlensäure	0,6151
Sauerstoff	0,0063
Stickstoff	0,2362.

Als Endresultat der Analyse ergiebt sich daher, wenn man die im löslichen und unlöslichen Theile gemeinschaftlich vorkommenden Bestandtheile zusammenfasst, folgender Gehalt an Bestandtheilen in 10000 Gewichtstheilen Wasser:

Zweifach kohlensaurer Kalk	2,708
Zweifach kohlensaure Magnesia	0,453
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	0,038
Zweifach kohlensaures Manganoxydul	0,024
Schwefelsaurer Strontian	0,079
Schwefelsaurer Kalk	1,131
Schwefelsaures Kali	1,480
Salpetersaures Kali	0,172
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk	0,024
Borsaure Magnesia	0,044
Chlornatrium	24,276
Chlorkalium . . , ...	1,024
Chlorammonium	0,071
Chlorlithium	0,053
Chlormagnesium	0,018
Brommagnesium	0,053
Jodmagnesium	0,013
Freie Kohlensäure	0,615
Sauerstoff	0,006
Stickstoff	0,236
	32,509.

Tabelle B. Gesamm

Verwandtes Mineral-wasser.	Noch verunreinigte Bestimmungen.	Beim Auflösen in Salzsäure.		Erhaltene Niederschläge.
				SiO_2, SO
1989,9		0,0613 SiO_2 Erhaltene Lösung 112,277	Davon abgewogene Portionen 34,4496 gab 42,2024	0,1630 BaO, SO_3 0,1167 CaO 0,0371 2MgO, PhO_5
				Li
2156,45	0,0562 LiCl	Erhaltene Lösung 44,395	Davon abgewogene Portionen 14,8259 15,1524	0,0050 KaCl, $PtCl_2$ 0,0008 2MgO, PhO_5 0,0543 AgCl
				Ka
496,20	1,2742 KaCl u. NaCl	Erhaltene Lösung 76,6383	Davon abgewogene Portionen 27,4116 26,1644	0,0918 KaCl, $PtCl_2$ 0,0017 2MgO, PhO_5 1,0650 AgCl 0,0009 LiCl
				Bo
4002,2	0,1605 MgO, BoO_3	Davon abgewogene Mengen.	0,1173 0,0436	0,0018 AgCl 0,1122 2MgO, PhO_5
				Gesammte (...
832,88	0,2179 CO_2	Filtrat der gelösten mit NaO, CO_2 gefällten Anhängsel der Flasche gab		0,0018 BaO, SO_3 0,0016 2Mg, PhO_5
262,8				1,6355 AgCl

stimmungen in Grammen.

O, MgO.

Verunreinigung in den Niederschlägen.	Auf 10000 Wasser berechnete noch verunreinigte Bestimmungen.		Bestimmungen zur Berechnung der Verunreinigungen.	
	0,308056 SiO_2	§. 29.		
	2,66970 BaO, SO_3	§. 29.		
),0025 $2MgO, PhO_5$),0051 SrCl	1,56024 CaO		0,033424 $2MgO, PhO_5$ 0,067463 SrCl	§. 29. §. 29.
),0011 CaO	0,496016 $2MgO, PhO_5$		0,014707 CaO	§. 29.
	0,260620 LiCl		0,069430 $KaCl, PtCl_2$ 0,011109 $2MgO, PhO_5$ 0,681330 AgCl	§. 38.
	25,6792 KaCl u. NaCl		5,17237 KaCl 0,09579 $2MgO, PhO_5$ 62,86750 AgCl 0,05239 LiCl	§. 30 u. 17.
	0,40103 MgO, BoO_3		0,00616 AgCl 1,03220 $2MgO, PhO_5$	§. 34.
	2,61622 CO_2		0,02161 BaO, SO_3 0,01921 $2MgO, PhO_5$	§. 31.
0,000582 AgJ 0,002877 AgBr	62,2314 AgCl		0,02217 AgJ 0,10949 AgBr	§. 30 u. 16.

Fortsetzung der Tabelle B.

Verwandtes Mineralwasser.	Elemente des Versuchs.	Gefundene Substanz.	Auf 10000 Mineralwasser berec[h]…	
		J.		
15000.	$T = 94,1$ $T_1 = 142,6$ $\alpha = 0,005017$ $n = 1$ $t = 48,1$ $t_1 = 33,9$	0,01799 J	0,01197 J; entsprech. 0,02217 …	§.
		Br.		
987,0	$T = 97,4$ $T_2 = 10,9$ $\alpha = 0,005017$ $n = 1$ $t = 49,2$ $t_1 = 34,1$ $i_1 = 0,0011812$	0,0046 Br	0,04659 Br; entspr. 0,109491 …	§.
		NH_3.		
835,5	$\alpha = 0,004$ $t = 10,00$ $t_1 = 8,90$	0,001875 NH_3	0,02244 NH_3	§.
		NO_5.		
835,5	$\alpha = 0,004$ $t = 11,50$ $t_1 = 10,08$	0,007674 NO_5	0,09185 NO_5	§.
		Fe_2O_3.		
4240,0	$\alpha = 0,000502$ $t = 8,9$	0,00447 Fe_2O_3	0,01996 Fe_2O_3	§.

Tabelle C. Trennung im löslichen und unlöslichen Theil.

Abgedampftes Mineralwasser			Niederschlag mit Verunreinigungen.	Aus Niederschlag noch erhalten.	Dieselben Niederschläge auf 10000 Wasser berechnet.			
In Wasser löslicher Theil.								
4683,35	Erhaltene Lösung 90,2148	Davon abgewogene Portionen 12,5590 gab	0,1365 BaO, SO_3		2,09362 BaO, SO_3	§. 10.		
		14,7298	4,7491 AgCl	0,0017 AgJ	62,10630 AgCl	§. 16.	0,02217 AgJ	§. 35.
				0,0084 AgBr			0,10949 AgBr	§. 36.
		11,8271	0,0215 CaO	0,0013 2MgO, PhO_5	0,350172 CaO	§. 11.	0,02117 2MgO, PhO_5	§. 14.
				0,0009 SrCl			0,01494 SrCl	§. 14.
			0,0039 2MgO, PhO_5	0,0009 CaO	0,063579 2MgO, PhO_5	§. 12.	0,01465 CaO	§. 15.
		4,2366	0,5730 NaCl u. KaCl	0,1100 KaCl, $PtCl_2$	26,0530 NaCl u. KaCl	§. 17.	5,00145 KaCl, $PtCl_2$	§. 17.
				0,0012 2MgO, PhO_5			0,05456 2MgO, PhO_5	§. 17.
				0,0012 LiCl			0,05239 LiCl	§. 38.
In Wasser unlöslicher Theil.								
	Beim Auflösen in Salzsäure		0,3978 CO_2		0,84939 CO_2	§. 20.		
			0,1405 SiO_2		0,30001 SiO_2	§. 21.		
	Anhängsel aus Platinschale u. Flaschen	Beim Lösen in HCl	0,0034 SiO_2		0,00726 SiO_2	§. 19.		
		Im Filtrat der mit NaO, CO_2 gefällten Lösung	0,0008 BaO, SO_3		0,00171 BaO, SO_3	§. 19.		
			0,0017 2MgO, PhO_5		0,00363 2MgO, PhO_5	§. 19.		
	Erhaltene Salzsäurelösung 104.572	Davon abgewogene Portionen 34.1481	0.0881 BaO, SO_3		0.57606 BaO, SO_3	§. 22.		
		40,2791	0.0021 Mn_3O_4		0.01164 Mn_3O_4	§. 26.		
			0.0014 Al_2O_3		0.00776 Al_2O_3	§. 25.		
			0,0032 Fe_2O_3		0.01774 Fe_2O_3	§. 24.		
			0.0750 2MgO, PhO_5 *)	0.0006 CaO	0,41576 2MgO, PhO_5	§. 27.	0,00333 CaO	§. 27.
			0.2239 CaO	0.0041 2MgO, PhO_5	1,24165 CaO	§. 27.	0,02273 2MgO, PhO_5	§. 27.
				0,0069 SrCl			0,03815 SrCl	§. 27.
			0,0031 2MgO, PhO_5 **)		0,017185 2MgO, PhO_5	§. 23.		

*) Magnesiabestimmung. **) Phosphorsäurebestimmung.

Tabelle D. Von den Verunreinigungen befreite Niederschläge.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	a) Löslicher Theil.	b) Unlöslicher Theil.	Summe a + b.	Directe Gesammtbestimmungen.	Mittelwerthe.
SiO_2		0,30726		0,30806	0,30766
CO_2		0,85081		2,61595	
BaO, SO_3	2,0936	0,57777	2,67137	2,66970	2,67053
$AgCl$	61,9746			62,0997	62,0371
Br				0,04659	
J				0,01197	
BoO_3				0,02789	
NO_5				0,09185	
$2MgO, PhO_5$ *)		0,01719			
CaO	0,34742	1,21183	1,55925	1,50218	1,53071
$SrCl$	0,01494	0,03815	0,05309	0,06746	0,06027
$2MgO, PhO_5$ **)	0,05765	0,43235	0,49000	0,50230	0,49615
$LiCl$				0,05239	
$NaCl$	24,4696			23,9635	24,2165
$KaCl, PtCl_2$	5,0015			5,1724	5,08695
NH_3				0,02244	
Fe_2O_3		0,01774		0,01996	0,01885
Mn_3O_4		0,01164			
Al_2O_3		0,00776			

*) Zur Bestimmung der PhO_5.
**) Zur Bestimmung der MgO.

Tabelle E.

a) Löslicher Theil.

	I_a	II_a	III_a	IV_a	V_a	
Zur Bestimmung der Säuren.	BaO, SO_3	2,09294	0,01794356	0,45293633 = S	0,0178997	0,4518290
	$AgCl$	62,03710	0,43261600		0,4315584	
	Br	0,04659	0,00058274		0,0005813	
	J	0,01197	0,00009436		0,0000941	
	NO_5	0,09185	0,00169967		0,0016955	
Zur Bestimmung der Basen.	$NaCl$	24,21650	0,41388660	$0,45072721 = S_1$	0,4148984	0,4518290
	$KaCl, PtCl_2$	5,08695	0,02084560		0,0208966	
	CaO	0,34106	0,01218070		0,0122105	
	$SrCl$	0,01696	0,00021366		0,0002142	
	$1/2\ (2MgO, PhO_5)$	0,05837	0,00105076		0,0010533	
	$LiCl$	0,05239	0,00123299		0,0012359	
	NH_3	0,02244	0,00131690		0,0013201	

b) Unlöslicher Theil.

	I_b	II_b	III_b	IV_b	V_b	
Zur Bestimmung der Säuren.	BaO, SO_3	0,57759	0,00495190	0,054743	0,004952	0,0516900
	SiO_2	0,30766	0,0101639			
	CO_2	0,85081	0,0386732		0,045784	
	BoO_3	0,02789	0,00079914		0,000799	
	$2MgO, PhO_5$	0,01719	0,00015487		0,000155	
Zur Bestimmung der Basen.	CaO	1,18964	0,0424872	0,0516894	0,042487	0,0516900
	$SrCl$	0,04331	0,0005457		0,000546	
	$1/2\ (2MgO, PhO_5)$	0,43778	0,0078808		0,007881	
	$1/2\ (Fe_2O_3)$	0,01885	0,0004713		0,0004713	
	$1/3\ (Mn_3O_4)$	0,01164	0,0003044		0,0003045	
in Kohlensäure gelöst.	Al_2O_3	0,00776				

Anhang A.

Verzeichniss der an die Quelle zu transportirenden Gegenstände.

1. Ungebrauchte Weinflaschen für 15 bis 20 Liter Wasser; vier derselben enthalten den für Versuche an der Quelle nöthigen Vorrath von destillirtem Wasser. Eine grössere Korbflasche, 10 bis 15 Liter Mineralwasser fassend. Zwei Flaschen von 1,5 bis 2 Liter Inhalt für die Gesammtkohlensäure-Bestimmung. Kleine Medicingläser, zwei von je 90 bis 100 Cbc., zwei von je 30 Cbc. Inhalt zum Aufsammeln der Gase.

2. Neue gutschliessende Körke nebst Blattkautschuc und feinstem Siegellack zum Verschliessen der Flaschen, Kautschucschläuche, Bindfaden, Ligaturdraht, Korkzieher, Drahtdreieck mit Drahtnetz, Kochgestell, Spirituslampen, Löthrohr, Korkfeilen, Glasfeile, Drahtzange, Scheere, Korkmesser, Hammer, Nägel, Quetschhähne, Filtrirpapier, Gummietiquetten zum Signiren, Handtuch etc.

3. Maassflasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel von genau bestimmtem, etwa 600 Cbc. betragendem Inhalt. Zwei Stöpselflaschen von ungefähr 500 Cbc., ein Maasscylinder von 500 Cbc., drei Bechergläser von 400 bis 500 Cbc. Inhalt, 2 Gaylussac'sche Büretten, grosse und kleine Glastrichter, Porzellanschalen, Glasstäbe, Glasröhren.

4. Eine Flasche mit einem mindestens vier Wochen alten Gemisch von

1 Theil krystallisirtem Chlorcalcium,
5 Theilen destillirtem Wasser,
10 Theilen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gewicht.

Genau titrirte Lösung von Jod in Jodkalium. Frisch titrirte Lösung von übermangansaurem Kali.

Verdünnte reine Schwefelsäure, Essigsäure, Bleizucker-Lösung, Chlorcalcium-Lösung, Kalihydrat, Stärke, rothes und blaues Lacmuspapier, Brennspiritus.

5. Zwei genau calibrirte Thermometer.

6. Apparat zum Auskochen der Gase. (Gasometrische Methoden p. 16.)

Anhang B.

Angewandte Aequivalentzahlen.

Ag	107,90	Fe	28,02	Na	23,05
Al	13,70	Fl	19,00	O	8,00
Ba	68,60	H	1,00	Ph	31,00
Bo	10,90	J	126,85	Pt	98,50
Br	79,95	Ka	39,15	Rb	85,40
C	6,00	Li	7,03	S	16,04
Ca	20,00	Mg	12,00	Si	14,20
Cl	35,46	Mn	27,57	Sr	43,92
Cs	133,00	N	14,04		

In der Berechnung vorkommende Logarithmen.

log Ag	2,0330214	log MgBr	1,9635517
log AgCl	2,1564280	log MgCl	1,6763277
log Al_2O_3	1,7109631	log MgO	1,3010300
log BaO, SO_3	2,0668475	log MgO, BoO_3	1,7395723
log BoO_3	1,5428254	log MgO, $2CO_2$	1,8061800
log Br	1,9028185	log MgO, NO_5	1,8694664
log CaO	1,4471580	log 2MgO, PhO_5	2,0453230
log CaCl	1,7439799	log $^1/_2$(2MgO, PhO_5)	1,7442930
log CaO, $2CO_2$	1,8573325	log MgO, SO_3	1,7784407
log 3CaO, PhO_5	2,1903317	log Mn_3O_4	2,0596013
log CaO, S_2O_2	1,8812705	log MnO, $2CO_2$	1,9007494
log CaO, SO_3	1,8327643	log N	1,1473671
log CaS	1,5567848	log NaCl	1,7672301
log CO_2	1,3424227	log NaO, $2CO_2$	1,8753507
log C_2H_4	1,2041200	log NaO, NO_5	1,9298785
log CsCl	2,2264968	log NaO, SO_3	1,8518085
log Fe	1,4474681	log NH_3	1,2314696
log Fe_2O_3	1,9033071	log NH_4Cl	1,7201593
log FeO, $2CO_2$	1,9031985	log NH_4O, SO_3	1,8134475
log FeS	1,6440445	log NO_5	1,7327153
log HS	1,2314696	log O	0,9030900
log J	2,1032905	log RbCl	2,0822826
log KaCl	1,8727970	log SiO_2	1,4800069
log KaCl, $PtCl_2$	2,3874432	log SrCl	1,8997111
log KaO, NO_5	2,0051376	log SrO	1,7153347
log KaO, SO_3	1,9404667	log SrO, SO_3	1,9635990
log LiCl	1,6282867		

Tabelle F.

Bestandtheile in 10000 Gewichts-theilen Wasser.	I.										II.
	Petersthal.			Antogast.			Freyersbach.			Oppenau.	Sulzbach.
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
$FeO, 2CO_2$	0,451	0,461	0,440	0,384	0,334	0,464	0,516	0,383	1,012	0,232	0.100
$MnO, 2CO_2$	Spur	Spur	Spur	Spur	0,004	Spur	Spur	Spur	Spur	0,007	Spur
$MgO, 2CO_2$	5,840	4,558	3,872	5,708	5,395	5,354	5,755	4,732	2,065	2,874	1,429
$CaO, 2CO_2$	15,045	15,183	13,741	9,106	8,362	8,550	13,655	8,540	5,594	5,740	2,617
$NaO, 2CO_2$	0,402	0,676	0,836	8,000	7,006	6,495	2,064	1,716	0,993	7,023	5,368
SrO, SO_3	—	—	—	—	0,012	—	—	—	—	0,074	—
CaO, SO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KaO, SO_3	0,785	0,746	0,975	0,735	0,590	0,741	0,620	0,467	0,288	0,617	0,487
NaO, SO_3	8,525	7,902	6,721	7,805	7,352	7,295	7,565	5,652	2,812	2,424	7,869
MgO, SO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KaCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,011
NaCl	0,428	0,335	0,161	0,453	0,455	0,459	0,651	0,434	0,246	0,653	1.490
LiCl	0,020	0,043	0,104	—	—	—	—	—	—	0,045	Spur
RbCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgBr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KaO, NO_5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaO, NO_5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO, NO_5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO, BoO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$3CaO, PhO_5$	0,024	0,049	0,023	0,015	0,016	0,010	—	—	—	0,014	0,039
Al_2O_3	0,024	0,049	0,023	0,028	0,025	0,083	Spur	Spur	Spur	0,014	Spur
SiO_2	0,885	0,904	0,892	0,428	0,497	0,569	0,796	0,751	0,537	0.201	Spur
CO_2	26,020	25,284	25,199	19,596	20,443	18,141	19,790	23,358	18,610	16,376	3,123
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—
N	0,010	—	0,005	—	0,009	—	0,005	0,006	—	0,026	Spur
Spurweise vorkommende Stoffe	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst. As	Org. Subst. As	Org. Subst. As	Org. Subst. As	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst. As, Co, Cu	Org. Subst. As
Summe . . .	58,459	56,190	52,992	52,258	50,500	48,161	51,417	46,039	32,157	36,320	22,533
Temperatur . .	9°,7	10°,3	8°,9	8°,4	9°,2	8°,1	8°,7	8°,4	8°,1	11°,7	20°.

Tabelle F.

III.										IV.	V.
Rippoldsau.					Griesbach.					Grenzach.	Badenweiler
2.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.
,455	0,514	1.229	0,592	0.172	0.782	0,611	0,593	0,426	0.327	0,106	Spur
pur	0,043	0,030	0,102	0,025	0.039	0,036	0,023	0,020	0,022	—	Spur
,733	0,707	1,042	3,760	0,560	0.918	0,321	0.723	0,428	0,845	0,297	0,392
,566	16.847	14.541	19,470	7,206	15,921	16,379	15,119	11,750	9,299	6,953	1,585
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,014	—	0,179	0.074	0,066	—	0,095	0,013
),210	0,557	0,576	0,174	0,239	2,863	1,132	2,593	1,779	2.425	11,335	0,178
),675	0,605	0,464	0,353	0,176	0,130	0,226	0,101	0,078	0,185	0.199	0,072
3,666	12.130	10.588	8,814	5,035	7,777	7,416	6,888	5,982	4,341	32.491	0,782
1,400	2,430	1,822	0,195	0,558	1,930	1,949	1,428	1,053	0,837	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,050	—	0,014	0,005	0,068	—	0,147	Spur
—	—	—	—	—	0,320	0,243	0,358	0,134	0,317	18,852	0,048
—	—	—	Spur	Spur	—	Spur	Spur	Spur	—	Spur	0,036
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,603	0,847	0,687	0,437	0,264	—	—	—	—	—	2,808	0,019
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,018	—	0,108	—	0,180	0,143
—	—	—	—	0,018	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Spur	—	Spur	0,177	0.011	—	0,189	0,029	0,003	—	0,017	Spur
0,046	0,044	0,173	0,026	0,009	0,029	0,002	0,013	0,005	0,015	Spur	Spur
0,588	0,572	0,973	0,863	0,307	0,456	0.529	0,476	0,415	0,462	0.099	0,215
19,968	19,448	19,796	20,814	13,536	24,135	23,750	17.076	13,947	15,769	2,137	0,042
—	—	—	Spur	0,003	Spur	0,001	0,002	0,003	—	0,003	0,002
—	0,004	0,027	0,004	0,058	0,004	0.031	0,025	0,046	—	0,191	0,006
Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.
As	As	As	As	CuPbBa As Sb Sn	As	Ba As CuPbSn	AsCuPb Sn	AsCuPb Sn	As	Cu	Cu Fl Ba Pb Sn
54,910	54,748	51,948	55,781	28,241	55,304	53,026	45,526	36,311	34,844	75,910	3,533
8°	10°	9°,8	8°	10°,49	9°,4	8°,65	10°,2	10°,2	8°,3	10°,7	26°,4

Tabelle G.

Bestandtheile in 10000 Gewichtstheilen Wasser.	VI.						
	Rothenfels.	Säckingen.					Ba-
	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.
$FeO, 2CO_2$	0,024	0,038	0,042	0,061	0,015	0,043	0,048
$MnO, 2CO_2$	Spur	0,024	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
$MgO, 2CO_2$	0,174	0,494	0,452	0,040	0,082	0,064	0,115
$CaO, 2CO_2$	2,511	2,678	3,549	1,937	1,992	1,672	1,657
$NaO, 2CO_2$	—	—	—	—	—	—	—
SrO, SO_3	—	0,062	0,026	—	—	—	—
CaO, SO_3	2,330	1,147	—	2,153	1,742	2,090	2,026
KaO, SO_3	—	1,439	1,783	0,020	0,435	0,065	0,022
NaO, SO_3	—	—	1,106	—	—	—	—
MgO, SO_3	—	—	—	—	—	—	—
$Ka\,Cl$	1,224	0,129	—	1,729	1,059	1,645	1,638
$NH_4\,Cl$	0,056	0,071	0,296	Spur	Spur	Spur	0,050
$Na\,Cl$	40,755	24,407	24,153	22,266	22,105	21,849	21,511
$Ca\,Cl$	1,608	—	—	—	—	—	—
$Li\,Cl$	—	0,119	0,271	—	0,306	—	—
$Rb\,Cl$	—	Spur	Spur	—	—	—	—
$Cs\,Cl$	—	Spur	Spur	—	—	—	—
$Mg\,Cl$	1,459	0,016	0,037	0,136	0,574	0,130	0,082
$Mg\,Br$	Spur	0,064	0,105	Spur	Spur	Spur	Spur
KaO, NO_5	—	—	Spur	—	—	—	—
NaO, NO_5	0,018	0,027	—	—	—	—	—
MgO, NO_5	—	—	—	—	—	—	—
MgO, BoO_3	—	—	0,090	—	—	—	—
$3CaO, PhO_5$	0,026	0,024	—	0,022	—	0,023	0,028
$Fe\,S$	—	—	—	—	—	—	—
$Ca\,S$	—	—	—	—	—	—	—
CaO, S_2O_2	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	0,007	0,008	Spur	0,009	—	0,011	0,011
SiO_2	0,181	0,308	0,317	1,155	0,661	1,124	1,190
CO_2	1,065	0,609	0,036	0,486	—	0,373	0,389
O	Spur	—	—	—	—	—	—
N	Spur	Spur	—	Spur	—	Spur	—
HS	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_4	—	—	—	—	—	—	—
Spurweise vorkommende Stoffe.	Org. Subst. As Propion Säure	Org. Subst. Ba	Org. Subst. Ba	Org. Subst. As	Org. Subst. As Cu Ba	Org. Subst. As	Org. Subst. As
Summe.	51,438	31,664	32,263	30,014	28,971	29,089	28,767
Temperatur.	19°,3	28°,1	29°,56	68°,36	63°9	68°,03	68°,63

Tabelle G.

VI.						VII.	
den.				Hubbad.	Erlenbad.	Langenbrücken.	
31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.
0,013	0,010	0,003	0,019	0,032	0,043	—	—
Spur	Spur	Spur	0,011	—	Spur	—	—
0,012	0,712	0,084	0,135	0,094	0,080	2,650	0,284
1,754	1,475	1,218	1,611	3,075	3,074	3,406	6,157
—	—	—	—	—	—	—	—
0,012	0,023	0,007	0,018	—	—	—	—
2,217	2,202	2,314	2,407	4,638	3,454	3,148	1,309
—	—	—	—	0,936	0,969	0,366	0,541
—	—	—	—	1,872	0,730	1,995	0,836
—	—	—	—	0,633	0,165	5,053	5,598
1,470	1,518	2,242	1,944	—	—	Spur	Spur
Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	Spur
21,101	20,834	19,428	18,981	15,151	14,136	0,107	0,147
0,058	0,463	0,641	0,045	—	—	—	—
0,124	0,451	0,295	0,427	0,047	0,064	—	Spur
0,014	0,013	—	Spur	—	—	—	—
0,001	Spur	—	Spur	—	—	—	—
0,171	0,126	1,000	0,051	—	0,528	—	—
Spur	Spur	—	0,115	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—		—
Spur	Spur	—	0,010	—	Spur	0,216	—
—	—	—	—	—	—	0,046	—
—	—	—	—	—	—	0,057	0,185
—	—	—	—	—	—	—	0,032
0,001	0,001	Spur	0,009	—	—	0,041	—
1,241	1,230	0,425	1,247	0,270	0,210	0,174	0,128
0,748	0,456	—	0,555	0,963	0,744	2,356	0,037
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,371	0,115	Spur	0,194
—	—	—	—	—	—	0,099	0,037
—	—	—	—	—		Spur	0,020
Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.	Org. Subst.
As Ba	AsCuBa	As	AsFlBa	J	J	Fl	
28,937	29,514	27,657	27,585	28,082	24,312	19,714	15,505
?	?	56°	44°,4	28°,3	23°,0	?	?

Die nach den erörterten Methoden bisher ausgeführten, in Tabelle F. und G.*) zusammengestellten Analysen führen, wenn die darin anzunehmenden Salze nach dem oben aufgestellten Principe berechnet werden, zu folgender naturgemässen Eintheilung der Badischen Mineralwasser:

I. Kalte, alkalische, eisenhaltige, kohlensäurereiche Quellen mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt:

Petersthal 1. Salzquelle, 2. Petersquelle, 3. Sophienquelle;

Antogast 4. Badequelle, 5. Antoniusquelle, 6. Trinkquelle;

Freyersbach 7. Gasquelle, 8. Untere Quelle, 9. Schwefelquelle;

Oppenau 10. Sauerquelle beim Taubenwirthshaus.

II. Alkalische, eisenhaltige, kohlensäurearme Therme mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt:

Sulzbach 11.

III. Kalte, nicht alkalische, eisenhaltige, kohlensäurereiche Wasser mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt:

Rippoldsau 12. Badequelle, 13. Josephsquelle, 14. Wenzelsquelle, 15. Leopoldsquelle, 16. Prosperschacht's-Quelle;

Griesbach 17. Trinkquelle, 18. Antoniusquelle, 19. Neue schwächer fliessende Quelle, 20. Neue stärker fliessende Quelle, 21. Badequelle.

IV. Kaltes, nicht alkalisches, eisenhaltiges, kohlensäurearmes Wasser mit vorwiegendem Glaubersalz- und Kochsalzgehalt:

Grenzach 22.

V. Salzarme, nicht alkalische, schwach eisenhaltige, kohlensäurearme Therme mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt:

Badenweiler Therme 23.

VI. Nicht alkalische, schwach eisenhaltige, kohlensäurearme Thermen mit vorwiegendem Kochsalzgehalt:

Rothenfels 24. Elisabethquelle;

Säckingen 25. Schwächere Quelle, 26. Wärmere Quelle;

Baden 27. Brühquelle, 28. Fettquelle, 29. Judenquelle, 30. Hauptquelle, 31. Höllenquelle, 32. Ungemachquelle, 33. Murquelle, 34. Büttquelle;

*) Um eine Vergleichung der Badischen mit verwandten, nach anderen Normen bereits berechnet vorliegenden Mineralwassern zu erleichtern, sind in den Analysen, welche zu praktischem Gebrauche bisher publicirt wurden, die Basen und Säuren nicht selten zu andern Salzgruppen, als den in diesen Tabellen F. und G. angenommenen, berechnet worden.

Hubbad 35.
Erlenbad 36.
VII. Kalte, kohlensäurearme Schwefelwasser:
Langenbrücken 37. Schwefelquelle, 38. Waldquelle.

Ueber die Bestimmung der Qualität von Trinkwasser u. s. w.

Von

Prof. **Gustav Bischof** in Glasgow. *)

Mit Tafel V u. VI.

Wenn schon der Glühverlust von Abdampfungsrückständen verbunden mit dem Verhalten der letzteren bei anfangendem Glühen als eines der zuverlässigsten, jeden Falls praktischsten Merkmale der chemischen Analyse bei Wasserbestimmungen anzusehen ist, so war zu erwarten, dass eine mikroskopische Untersuchung solcher Abdampfungsrückstände noch befriedigendere Resultate liefern würde. In einem vorläufigen Vortrag, den ich gegen Ende vorigen Jahres in der Niederrheinischen Gesellschaft zu Bonn hielt, stellte ich als Bedingungen des Gelingens einer solchen Methode auf: Abdampfen bei niedriger, für verschiedene zu vergleichende Proben gleicher Temperatur, möglichster Ausschluss von Staub, und endlich, dass die Rückstände, ohne ihre Form zu verändern unter das Mikroskop gebracht würden. Seitdem habe ich die Sache weiter verfolgt und bin zu nachfolgenden Resultaten gelangt **).

Auf einem gewöhnlichen mikroskopischen Objectglase wird ein Glasring von 19mm. Durchmesser und ungefähr 30mm. Höhe aufgekittet. Das Ende des Ringes, welches auf dem Objectglase befestigt wird, ist polirt. Zum Aufkitten kann die gewöhnliche Asphaltlösung dienen, indem man mit einem in diese Lösung getauchten feinen Pinsel die Verbindungsstelle aussen umfährt und an einem staubfreien Orte trocknen lässt. Vorzuziehen ist aber in den meisten Fällen, das polirte Ende des Glasringes über einer Spirituslampe gelinde zu erwärmen, über ein Stück reines

*) Bearbeitet nach einem in der Versammlung der British Association for the advancement of science zu Edinburgh gehaltenen Vortrage.

**) Ich glaube hier der wichtigen Arbeiten meines Freundes, Dr. R. Angus Smith zu Manchester, gedenken zu müssen, der, wenn auch in anderer Weise und zu einem ganz verschiedenen Zwecke ähnliche mikroskopische Untersuchungen vor einigen Jahren vorgenommen hat.

Paraffin zu reiben, und auf das Objectglas aufzusetzen. Wird dann das Objectglas von unten gelinde erwärmt, bis das anhängende Paraffin schmilzt, so entsteht ebenso wie bei Anwendung von Asphaltlösung eine wasserdichte Zelle, in der das Verdunsten von Wasserproben vorgenommen werden kann.

Mittelst einer graduirten Pipette wird in die so hergerichtete Zelle 1 CC. des zu untersuchenden Wassers gebracht, nachdem dasselbe vorher durch schwedisches Papier filtrirt worden. Diese Filtration ist wesentlich, weil nur diejenigen organischen Substanzen als gefährlich anzusehen sind, die nicht durch mechanische Filtration durch Sand oder ähnliche Materialien abgeschieden werden können. Das Filtrirpapier, sowie alle zu benutzenden Gefässe müssen mit reinem destillirtem Wasser und dann mit dem zu untersuchenden Wasser rein ausgewaschen werden, ehe die Probe genommen wird.

Um das Hineinfallen von Staub beim Verdunsten zu vermeiden, wird auf den Glasring, der nach oben etwas konisch zuläuft, ein kleines rundes Stück Seidenpapier gelegt, und durch Ueberstreifen eines zweiten Glasringes, der etwas weiter als der erstere ist, festgespannt. Oben auf dieses Seidenpapier kann dann noch Baumwolle gelegt werden, um die Communication mit der äusseren Luft noch vollständiger abzuschliessen.

Die Proben werden bei 40—45° C. in einem Bunsen'schen Luftbade verdunstet. Zur Regulirung der Temperatur dient ein modificirter Kemp-Bunsen'scher Gasregulator. Alle Regulatoren, die ich versucht habe, einschliesslich eines von dem ursprünglichen Verfertiger, Desaga in Heidelberg, bezogenen, befriedigten mich nicht. So stieg beispielsweise die Temperatur in letzterem, die bei halbgeöffnetem Gashahn constant 70° C. betrug, nach vollständigem Oeffnen des Hahnes bis auf 91°. Es ist nun klar, dass dieser Regulator um so empfindlicher sein muss, je grösser das Steigen oder Fallen des den Schlitz umgebenden Quecksilbers ist, welches durch eine gewisse Ausdehnung oder Zusammenziehung der Luft in dem Luftgefäss hervorgebracht wird, ebenso wie ein Thermometer um so empfindlicher wird, je grösser der Inhalt der Kugel im Verhältniss zum Durchmesser der Quecksilbersäule ist.

Ich ersetzte deshalb die dünnwandige Glasröhre, die in dem von Desaga bezogenen und den anderen Regulatoren die eiserne geschlitzte Röhre umgibt, durch eine so dickwandige Glasröhre, dass eben Raum zum Entweichen des Gases blieb, und aussen ein möglichst dichter Anschluss an die äussere Glasröhre erreicht wurde.

Auf diese Weise wurde die oben angeführte Bedingung erreicht. Das Quecksilber hat beim Steigen oder Fallen nur einen sehr geringen Raum auszufüllen, also muss jetzt dieselbe Ausdehnung oder Zusammenziehung der Luft in dem Luftgefässe ein viel grösseres Steigen und Fallen der Quecksilbersäule, oder was dasselbe ist, eine empfindlichere Regulirung des Gaszuflusses hervorbringen.

Der so abgeänderte Regulator reicht für den in Rede stehenden Zweck vollständigst hin, ohne bei verändertem Gasdruck einer Correction zu bedürfen. Das Luftbad wird zweckmässig auf einen etwa 1 Fuss hohen Mantel von Steingut gesetzt, der Brenner — am besten ein gewöhnlicher Argand-Brenner — nicht zu nahe an das Luftbad. Der Gashahn sollte nur so weit aufgedreht werden, als sich die Flamme noch vergrössert.

Nach ungefähr 27 Stunden ist die Verdunstung beendet. Der Asphalt wird dann ohne den oberen Glasring abzunehmen möglichst mit einem Federmesser abgekratzt, und der verbleibende Rest mittelst eines in Weingeist getauchten Pinsels aufgeweicht, bis sich der Glasring leicht ablösen lässt. Wenn Paraffin zum Verkitten gebraucht wurde, ist das Abnehmen selbstredend viel einfacher. Die Anwendung des letzteren bringt auch noch den Vortheil mit sich, dass man gleichsam ein Sicherheits-Ventil hat, indem das Paraffin schon bei 48—49° C. schmilzt, und dann ein Auslaufen der Wasserprobe verursacht.

Zu dem Rückstande wird ein kleiner Tropfen einer Conservationsflüssigkeit gesetzt, bestehend aus gleichen Theilen von reinem destillirtem Wasser, Alkohol und Glycerin, und endlich ein dünnes Deckgläschen wie gewöhnlich aufgelegt. Der Zusatz von Alkohol wirkt etwa in den Rückständen eingetretener Fermentation entgegen, und empfiehlt sich deshalb, wenn man verschiedene Proben ohne weitere Veränderung zum Vergleich aufzubewahren wünscht. In einem später zu erwähnenden Falle wende ich nur reines destillirtes Wasser an, in anderen Fällen könnten noch andere Conservationsflüssigkeiten vortheilhaft erscheinen.

Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass die scrupulöseste Reinlichkeit unentbehrlich ist. Die Wasserproben sind in durchaus reinen Flaschen mit Glasstopfen zu sammeln, die Flaschen, wenn nothwendig vorher mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, und endlich mit dem zu untersuchenden Wasser wiederholt auszuwaschen. Die weitere Behandlung der Proben ist baldigst in Angriff zu nehmen, und die Rückstände müssen so

weit als nur immer möglich mit kurzen oben zugeschmolzenen Glasröhren bedeckt gehalten werden.

Wir kommen jetzt zur Prüfung der Frage, ob die mikroskopische Untersuchung der so erhaltenen Wasser-Rückstände einen zuverlässigen Schluss auf die Qualität des Wassers gestatte. Unter «Qualität» ist hier nicht sowohl der Gehalt an mineralischen Substanzen, oder etwa die Härte zu verstehen — obschon die mikroskopische Bestimmung auch in Bezug auf diese gute Anhaltepunkte gibt — als vielmehr die Menge und die Beschaffenheit der gelösten organischen Substanz. Reines natürlich vorkommendes Wasser hält nur mineralische Substanzen in Lösung. Wenn aber solches reines Wasser irgend wie etwa mit animalischen Ausscheidungen, oder sonstiger organischer, besonders in Fäulniss befindlicher Materie, beispielsweise mit Cloakenflüssigkeit, in Verbindung kommt, so löst es mehr oder weniger organische Substanzen auf, und wird in seiner Qualität verschlechtert.

Es handelte sich zuerst darum, ein reines natürliches Wasser aufzufinden, das als Maassstab für andere Wasser dienen könne.

In der Kessenicher Schlucht bei Bonn fliesst eine Quelle aus einem in den Kies des Abhanges getriebenen eisernen Rohr aus. Das Niveau der Quelle mag etwa 40 Fuss über dem Dorfe Kessenich liegen, und in weitem Umkreise sind keinerlei Wohnungen vorhanden, die auf die Qualität der Quelle von Einfluss sein könnten. Die wenige Feldcultur, die sich über dem Niveau der Quelle findet, liegt so hoch, dass auch durch diese eine Verunreinigung nicht zu erwarten war. Diese und andere Verhältnisse, die hier übergangen sein mögen, schienen darauf hinzudeuten, dass diese Quelle reines Wasser liefern werde.

Fig. I*) ist der Rückstand dieses Wassers. Es finden sich in demselben nur scharf ausgeprägte beinahe farblose Krystalle von kohlensaurem Kalk, meine Voraussetzung bestätigte sich also. Die Quelle ist merkwürdig constant in ihrer Qualität bei trocknem und nassem Wetter. Ein sehr ähnliches Bild wie Fig. I, wenigstens was die später auseinanderzusetzenden charakteristischen Merkmale betrifft, gab Fig. II, eine Auflösung von reinem kohlensaurem Kalk mit Kohlensäure in reinem

---

*) Die Figuren sind mittelst einer von Ross in London bezogenen camera lucida von Wollaston gezeichnet, meistens bei $^{420}/_{1}$, einzelne, ungewöhnlich grosse Krystalle und Pilze bei geringerer Vergrösserung, so wie einige wenige Pilzschwärmer u. s. w. bis zu $^{1100}/_{1}$ (Immersions-System von Hartnack).

destillirtem Wasser, und Fig. III eine ebensolche Lösung von Doppelspath.

Wird dagegen eine Cloakenflüssigkeit verdunstet, so entsteht, wie Fig. IV und VIII zeigen, ein durchaus verschiedenes Bild. Keine Krystalle sind erkennbar, sondern vorzugsweise Fetttropfen, die sich häufig zu zwei und zwei zu den sogenannten «dumb-bells» vereinigen. Zwei solcher dumb-bells kreuzen sich wiederum, wie in Fig. IV., oder dieselben bilden ganz unregelmässige Massen, in denen aber meist die dumb-bells noch zu erkennen sind. Diese dumb-bells bestehen nicht immer aus Fett, kennzeichnen jedoch ausnahmslos ein Wasser von sehr untergeordneter Qualität. Deutlich erkennbar sind dieselben in den Rückständen natürlicher Wasser. Fig. XVI, XXIV und XXX.

Der Beweis der Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der mikroskopischen Bestimmung kann in zweifacher Weise geführt werden, nämlich synthetisch dadurch, dass reines Wasser mit Cloakenflüssigkeit versetzt, und das Bild dieses unreinen Wassers mit dem des reinen Wassers verglichen wird, und zweitens analytisch durch den Vergleich des Bildes gereinigter Cloakenflüssigkeit mit dem der nicht gereinigten.

Als zu dem Wasser von Fig. I. Cloakenflüssigkeit gesetzt, also künstlich die natürliche Verunreinigung des Wassers nachgeahmt wurde, entstand Fig. VI. nach Zusatz von 1 Proc., — Fig. VII. nach Zusatz von 0,1 Proc., also $^1/_{1000}$, der Cloakenflüssigkeit Fig. IV. Ein Blick auf VI. und VII. zeigt, dass dieselben so durchaus verschieden von Fig. I. sind, dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass selbst noch viel geringere Beimengungen von Cloakenflüssigkeit in Wasser erkannt werden können.

Einer der Bestandtheile der Cloakenflüssigkeit, mitunter der hauptsächliche, ist Harn. Fig. IX ist ein Rückstand des letztern.

Fig. X ist dieselbe Probe wie Fig. I, jedoch nach dreimonatlichem Stehen in einer verschlossenen Flasche. Nach Zusatz von 5 Proc. Harn (Fig. IX) entstand Fig. XI aus Fig. X, — durch Zusatz von 1 Proc. Fig. XII und XIII und durch Zusatz von 0,1 Proc. Harn Fig. XIV. Auch diese letztern Proben zeigen unverkennbare Veränderungen verglichen mit Fig. X.

Um den analytischen Beweis zu führen, wurde Cloakenflüssigkeit auf die wirksamste bis jetzt bekannte Weise, nämlich durch Filtration durch Eisenschwamm, gereinigt. Cloakenflüssigkeit Fig IV auf diese Weise gereinigt, gab das Bild Fig. V, welches wiederum in allen

charakteristischen Merkmalen durchaus dem des reinsten Wassers gleichsteht.

Es dürfte hier, schon als weiterer Beleg für die mikroskopische Methode, von Interesse sein, die Schlussfolgerung aus einem Berichte von Prof. Voelker in London über die Reinigung der Cloakenflüssigkeit durch Eisenschwamm anzuführen. Es heisst darin:

«Die durch Eisenschwamm filtrirte Cloakenflüssigkeit stark durch Eindampfen concentrirt blieb vollständig farblos und gab einen vollständig weissen Rückstand, der sich beim Erhitzen nicht bräunte. Die durch Eisenschwamm filtrirte Cloakenflüssigkeit war so farblos wie destillirtes Wasser und entwickelte keine unangenehmen Gase beim Sieden. Wie sich aus den obigen Resultaten (der Analyse) ergibt, war sie auffallend frei von organischen Substanzen, enthielt sogar weniger organische Substanzen, als viele ausgezeichnete Trinkwasser *).

Es ergibt sich also aus diesem Gutachten, dass die mikroskopische Bestimmung und die chemische Analyse zu demselben Resultate gelangten **).

Wenn ich in Nachfolgendem den Versuch einer Classification verschiedener Wasser nach den von mir beobachteten charakteristischen Merkmalen mache, so wünsche ich vorauszuschicken, dass ich den Gegenstand durch meine Untersuchungen durchaus nicht für erschöpft ansehe. Eine grosse Zahl von Versuchen ist noch auszuführen, die ich bei meiner beschränkten Zeit und in Folge der Uebersiedlung meines Laboratoriums nach Glasgow nicht so bald erledigen kann. Besonders wichtig würde

*) The sewage filtered through spongy iron evaporated to a small bulk remained perfectly colorless and left a perfectly white residue, which did not turn brown on heating. The sewage filtered through spongy iron was as colorless as distilled water and on boiling gave off no offensive smell. As shown by the preceding results it was remarkably free from organic matter, containing less organic matter than many exellent drinking waters.

**) Ich habe wiederholt auf diese von mir aufgefundene Methode der Wasserreinigung aufmerksam gemacht, habe auch durch angestellte Proben verschiedene Autoritäten für dasselbe interessirt, so beim Ausbruch des Krieges mit Frankreich in Rücksicht auf den Wasserbedarf der Armee den Geh. Medicinalrath Prof. Busch in Bonn. Sollte es den Sanitätsbehörden nicht möglich sein, besonders jetzt bei der Annäherung der Cholera-Epidemie, dieses so wirksame und wohlfeile Verfahren gründlich zu prüfen und je nach Befund in durchgreifender Weise einzuführen? Was nützt es, immerfort das reine Wasser bei solchen Epidemien zu empfehlen, wenn der Einzelne, ja ganze Districte keine Möglichkeit haben, sich solches zu verschaffen? — G. B.

es sein, von Anderen erhaltene Resultate mit den meinigen vergleichen zu können.

Die dendritischen, garbenförmigen beinahe farblosen Krystalle von kohlensaurem Kalk — wahrscheinlich Arragonit — finden sich nur in den Rückständen der reinsten Wasser. Fig. I besteht zum grössten Theil aus diesen Krystallen, ebenso Fig. V, die durch Eisenschwamm filtrirte Cloakenflüssigkeit. Nachdem das Wasser, von welchem Fig. I herrührt, drei Monate in einer verschlossenen Flasche gestanden, fanden sich immer noch diese Krystalle, aber nicht mehr vorherrschend. Fig. X.

Die Qualität von Wasser, in welchem diese dendritischen Krystalle vorherrschen, in welchem die übrigen Krystalle von kohlensaurem Kalk vollkommen ausgebildet sind mit scharf ausgeprägten Winkeln, und in welchen der kohlensaure Kalk nicht, oder doch nur selten in den bekannten unregelmässigen rundlichen Massen vorkommt, ist demnach als beste oder Nr. 1 zu bezeichnen, — die Qualität von Wasser, in welchem wenigstens einige dendritische Krystalle mit Bestimmtheit erkannt werden können als Nr. 2. Man sollte jedoch nie eine Bestimmung auf eine oder zwei vereinzelte Krystalle gründen, sondern nur auf das ganze Bild des Rückstandes. So habe ich einmal in Fig. IXe einen oder zwei Krystalle gefunden, die den dendritischen ähnlich waren. Allein bei schärferer Beobachtung unterschieden sie sich von denselben durch ihre verworrenere Structur, durch ihre Färbung und durch eine andere Basis als die der meisten Krystalle von kohlensaurem Kalk. Der Hauptunterschied bestand aber darin, dass sie von äusserst wenigen, wenn überhaupt von irgend welchen scharf ausgeprägten hexagonalen oder rhomboedrischen Krystallen von kohlensaurem Kalk begleitet waren.

Die nächste Classe, Nr. 3, ist durch im Allgemeinen scharf ausgeprägte hexagonale oder rhomboedrische Krystalle von kohlensaurem Kalk charakterisirt; zugleich kommt derselbe aber in den rundlichen unregelmässigen Massen vor, dagegen nicht in den dendritischen, noch den hexagonalen Zwillings-Krystallen b Fig. VII.

Bei Nr. 4 treten diese Zwillingskrystalle mit andern scharf ausgeprägten hexagonalen oder rhomboedrischen Krystallen auf, letztere vorherrschend. Bei Nr. 5 herrschen die Zwillingskrystalle vor, und sind nur zum Theil scharf ausgeprägt.

Sodann treten Dreiecke mit abgerundeten Winkeln auf, b. Fig. VI, wahrscheinlich von sehr unvollkommen ausgebildeten Rhomboedern oder hexagonalen Tafeln herrührend. Das Erstere scheint aus a′ Fig. XVI,

das Letztere aus cc Fig. XXII hervorzugehen. Wenn diese Dreiecke nicht vorherrschend sind, Nr. 7, — sind sie vorherrschend, Wasser Nr. 8.

Es ergibt sich also aus Vorstehendem, dass zwischen vollkommener Krystallisation des kohlensauren Kalks und der vorhandenen gelösten organischen Substanz ein umgekehrtes Verhältniss besteht, dass ferner auch verschiedenartige mehr oder weniger krystallinisch ausgebildete Formen des kohlensauren Kalks von der Reinheit des Wassers abhängig sind.

Es ist schwierig zu erklären, in welcher Weise die organische Substanz auf die Krystallisation des kohlensauren Kalks wirkt. Eine mögliche Erklärung erscheint mir, dass Pilze auf den Krystallen wachsen, und hierdurch deren Form verwischen oder selbst verändern. Ein in einem gewissen Stadium des Verdunstens durch die Gegenwart der organischen Substanz herbeigeführter etwas teigiger Zustand des Wassers mag vielleicht das Auftreten verschiedenartiger Krystalle erklären.

Wenn die oben erwähnten Dreiecke vorherrschen, so wird man wohl ausnahmslos Fetttropfen, dumb-bells, und mehr oder weniger ausgebildete Pilzkeime oder andere Organismen entdecken, und in diesem Falle kann der sichere Schluss gezogen werden, dass eine beträchtliche Menge Cloakenflüssigkeit zugegen ist. Schliesslich findet man dann ausschliesslich die charakteristischen Merkmale der Cloakenflüssigkeit Fig. IV und VIII.

Weiter oben wurde in Bezug auf Fig. I. bemerkt, dass die Krystalle ganz weiss, beinahe farblos seien. Dieses führt zu einem zweiten Merkmale, indem die Rückstände sich um so mehr der Reihe nach gelb, braun und roth färben, je unreiner das Wasser ist.

Manche Reagentien, beispielsweise Aether um die Gegenwart von Fett, Säuren um kohlensauren Kalk zu erkennen, mögen auch als Hülfsmittel zu der mikroskopischen Untersuchung zugezogen werden.

In den Fällen, in welchen Pilzkeime nicht mit Sicherheit zu erkennen sind, rieth mir Prof. Rindfleisch, dem ich auch die Bestimmung der später bezeichneten Pilze verdanke, dieselben zu cultiviren. Ich habe dieses mit bestem Erfolge in nachfolgender Weise ausgeführt.

Ehe die Probe ganz bis zur Trockne verdunstet ist, wird sie ohne den oberen Glasring abzunehmen aus dem Luftbade entfernt, auf angefeuchtetes Filtrirpapier gestellt, und mit einer Glasglocke bedeckt. Um einen sicheren Abschluss zu haben wird in diesem Falle wohl zweckmässig immer Baumwolle auf das Seidenpapier gelegt werden. Nach 48 Stunden werden die Pilzkeime in der Regel hinreichend entwickelt sein,

um sie mit Sicherheit unterscheiden zu können. Zu den so erhaltenen Rückständen füge ich nur Wasser. Auf diese Weise wurde der Rückstand Fig. XXXI und XXXII von dem Rückstande Fig. XXX cultivirt.

In Fig. XXXI und XXXII ist die Gegenwart von Pilzkeimen unverkennbar. a ist mucor stolonifer Ehrb., b penicillium glaucum. In dem letztern lassen sich das mycelium und die receptacula erkennen; f sind hormiscium — oder torula Bildungen etc. Dieser Rückstand ist besonders interessant, weil er die allmähliche Entwickelung verschiedener Pilzkeime zeigt, die sich in mehreren der vorhergehenden Figuren wiederfinden. In anderen auf diese Weise cultivirten Proben fand ich tausende von Bacterien mit ihrer eigenthümlichen Gestalt und Bewegung, sowie andere Organismen, während in reinem zur Controle gleichfalls cultivirtem Wasser durchaus keine Veränderung wahrzunehmen war.

Die Bemerkung mag hier am Platze sein, dass obschon sich meine Erfahrung auf mehrere hundert Proben erstreckt, mir kein Fall vorgekommen ist, in dem verschiedene zum Vergleich ausgeführte Proben desselben Wassers abweichende charakteristische Merkmale gezeigt hätten.

Figuren I, X und XV bis XXX sind Rückstände natürlicher Wasser, durch welche ich anschaulich zu machen wünschte, dass die vorhin beschriebenen charakteristischen Merkmale sich wieder und wieder in verschiedenen Rückständen wiederholen, dass aber auf der anderen Seite diese Merkmale in den einzelnen Proben hinreichend scharf hervortreten, um eine Classificirung möglich erscheinen zu lassen.

Der Güte nach würden diese Wasser etwa die folgende Reihenfolge erhalten: Fig. I, XV. X, XXI, XXIX, XXVIII, XVII (XVIII), XXV, XXVI, XXVII, XXIII, XIX (XX) und XXII, XVI, XXIV, XXX.

Es würde zu weit führen alle diese Figuren im Einzelnen zu beschreiben, und beschränke ich mich deshalb auf ein paar Beispiele.

Fig. I wurde schon früher beschrieben.

Fig. XV gezeichnet bei $^{420}/_{1}$. Sehr vorherrschend die dendritischen Krystallbildungen a, b, c, d, e, ff, manchmal theilweise etwas bräunlich gefärbt. Deutlich ausgeprägte Krystalle gggg häufig, selten unvollkommen ausgebildete Rhomboeder h. Hartes Wasser. Qualität gut*).

*) Selbstredend kann eine einmalige Bestimmung nicht als durchschnittlicher Maassstab für die betreffenden Wasser gelten, um so weniger, da die von Wasserleitungen genommenen Proben nicht immer direkt von der Hauptröhrenleitung genommen werden konnten.

Fig. XXVIII $^{420}/_{1}$. Vorherrschend wohl ausgebildete Krystalle a und b. In den wenigen unregelmässigen Krystallbildungen in der Regel die Krystallform noch zu erkennen. e hat Aehnlichkeit mit dumb-bells, allein bei $^{800}/_{1}$ zeigt es deutlich hier und da rhomboedrische Flächen. f unvollkommen ausgebildetes Rhomboeder. g und h scheinen kohlensaurer Kalk (vergl. Rose «Die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde» Taf. II, Fig. 8). Gute Mittelqualität.

Fig. XXVII $^{800}/_{1}$. Bei weitem vorherrschend sehr unvollkommen ausgebildete Zwillingskrystalle a a a neben ganz unförmlichen Massen b b b, b′ hat verdächtige Aehnlichkeit mit Pilzkeimen vergl. Fig. XXX c und Fig. XXXI—XXXII d (leider war eine Cultivirung nicht möglich). Hier und da Dreiecke d mit abgerundeten Winkeln. Beinahe durchweg gelblich gefärbt. Hart. Schlechte Mittelsorte.

Fig. XXIV $^{95}/_{1}$. a bei $^{1100}/_{1}$ gezeichnet zeigen deutlich erkennbare freie Bewegung (vielleicht Micrococcus vergl. Hallier, Gährungserscheinungen, Tafel I, Fig. 3). d d unzweifelhaft Pilzkeime, wahrscheinlich auch d′. Einzelne Fragmente von Krystallbildungen erscheinen ganz verschwommen, so auch Dreieck c mit abgerundeten Winkeln. e hat Aehnlichkeit mit Harnstoffkrystallen. Qualität sehr schlecht.

Fig. XXXI—XXXII, die cultivirte Probe, wurde schon früher beschrieben.

Eine bestimmte Scheidegrenze für gesundes und ungesundes Wasser aufzustellen, ist wahrscheinlich ebenso unmöglich, als die genaue Menge von irgend einem Gift anzugeben, die ohne Nachtheil für die Gesundheit genossen werden könne. Nichts desto weniger ist zu hoffen, dass wenn solche Bestimmungen in grosser Anzahl und regelmässig vorgenommen werden, sich bald irgend ein Maassstab herausstellen wird. So dürfte vielleicht a priori angenommen werden, dass jedes Wasser von zweifelhafter Qualität in dem Falle zu verwerfen ist, wenn es sich bei der Cultur herausstellt, dass es die Bedingungen zu Gährungserscheinungen in sich trägt.

Eine nicht zu unterschätzende Schwierigkeit liegt besonders in Rücksicht auf die verschiedenen Ansichten, die hierüber unter den Mycologen herrschen, in der Bestimmung der Pilze u. s. w., im Falle es nothwendig erscheinen sollte, dieselben genau zu bezeichnen. Allein nach meinen bisherigen Erfahrungen sind die in den Rückständen vorkommenden Formen nicht so sehr verschiedenartig, und ausserdem ist zu erwarten, dass sich unsere Aufmerksamkeit auf bestimmte, anscheinend besonders ge-

fährliche Formen, beispielsweise von Micrococcus, die in einem so innigen Zusammenhange mit Cholera und anderen Epidemien zu stehen scheinen, lenken wird.

Wissen wir aber auf der andern Seite mehr über die Natur der im Wasser gelösten organischen Materie, wenn wir mittelst der chemischen Analyse einen bestimmten Glühverlust, oder etwa einen bestimmten Gehalt an organischem, von Eiweisskörpern herrührendem Ammoniak finden? Werden wir hierdurch mehr in den Stand gesetzt unsern Feind zu erkennen, als wenn wir das Produkt der Gährung unter dem Mikroskop sehen? — Es wäre gewiss sehr wichtig, wenn bei Wasserbestimmungen die werthvollen Resultate der vollständigen chemischen Analyse mit der mikroskopischen Bestimmung Hand in Hand gehen könnten. Allein der grösste Fehler der Analyse ist, dass sie zuviel Zeit in Anspruch nimmt, als dass sie für praktische Zwecke vollständig ausgeführt werden könnte. Die mikroskopische Bestimmung dagegen erfordert im Durchschnitt nur etwa $1^1/_2$ Stunden Arbeit, gestattet also, was besonders wichtig ist, eine regelmässigere und allgemeinere Controle, als bisher möglich war.

Es sei mir demnach gestattet, zum Schluss noch einmal die Hoffnung auszusprechen, dass durch Cooperation die das neue Verfahren betreffenden noch ungelösten Fragen bald gelöst und etwaige Irrthümer in meinen Ansichten beseitigt werden mögen. Gern werde ich jede weitere Auskunft ertheilen. Die Glasringe «Bischof's Zellen» sind von Dr. Geissler in Bonn, die modificirten Gasregulatoren von E. Leybold's Nachfolgern in Cöln zu beziehen.

Bezeichnung der Tafeln.

I. Quelle in der Kessenicher Schlucht bei Bonn.
II. Kohlens. Kalk gelöst mit Kohlensäure in destillirtem Wasser.
III. Doppelspath gelöst wie II.
IV. Cloakenflüssigkeit von Bonn.
V. Cloakenflüssigkeit IV. filtrirt durch Eisenschwamm.
VI. Nr. I mit 1 Proc. der Cloakenflüssigkeit Nr. IV.
VII. „ „ 0,1 „ „ „ „
VIII. Cloakenflüssigkeit von London.
IX. Harn.
X. Probe von Nr. I nach dreimonatlichem Stehen in einer verschlossenen Flasche.
XI. Nr. X mit 5 Proc. Harn.
XII. }
XIII. } „ „ 1 „ „
XIV. „ „ 0,1 „ „

XV. Pumpe 59, Poppelsdorfer Allée, Bonn.
XVI. Wasserleitung zu Edinburgh.
XVII—XVIII. Pumpe, Cölnstrasse, Bonn.
XIX—XX. Southwark and Vauxhall Water Co., London.
XXI. New River Water Co., London.
XXII. Chelsea Water Co., London.
XXIII. Lambeth Water Co., London.
XXIV. Pumpe, Duncannon Str., Trafalgar Square, London.
XXV. Probe von Edinburgh zugeschickt.
XXVI. Manchester Water Co.
XXVII. Berliner Wasserleitung.
XXVIII. Leipziger Wasserleitung.
XXIX. Quellwasser von Wemyss Bay bei Glasgow.
XXX. Probe von Tamworth, England, zugeschickt.
XXXI—XXXII. Nr. XXX 48 Stunden in einer feuchten Kammer cultivirt.

Ueber die Lösungen von Glycerin-Kupferoxyd und Wismuthoxyd-Natron.

Von

Julius Löwe.

In vorliegender Zeitschrift (9. Jahrgang, p. 20) brachte ich eine Mittheilung über die Anwendung von Glycerin-Kupferoxyd-Natron zur Nachweisung und Bestimmung des Traubenzuckers, welche ich durch nachstehende Bemerkungen heute vervollständigen möchte. Der Inhalt mehrerer Glasflaschen dieser Flüssigkeit, welche bereitet war etwa um die Zeit, in welcher der Aufsatz Veröffentlichung fand, hat sich bis jetzt sowohl im Dunkeln, wie selbst im zerstreutern Tageslichte unverändert erhalten und dürfte diese Thatsache für die Haltbarkeit genannter Lösung entscheidend sein. Durch Papier filtrirt darf diese Flüssigkeit selbstverständlich nicht werden, indem die mit in das Filtrat gegangenen Papierfasern nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von rothem Oxydul veranlassen. Besonders bequem und vortheilhaft im Gebrauche wegen der abwesenden Salze hat sich die aus Kupferoxydhydrat bereitete Lösung erwiesen. Die Anwendung des Oxydhydrates zur Bereitung einer Lösung von bestimmten Titers erweist sich noch deshalb von wesentlichem Vortheil, weil sich dasselbe neben Schwefelsäure unverändert aufbewahren lässt, während der zu diesem Zwecke vorräthig rein dargestellte Kupfer-

vitriol leichter verwittert und für die Berechnung keinen ganz sichern Ausgangspunkt bietet, wenn er nicht unmittelbar nach der Umkrystallisation mit seinem bestimmten Wassergehalte Anwendung gefunden. Soll genannte Flüssigkeit in stärkerer Verdünnung Verwendung finden, so dürfte für deren Bereitung zu beachten sein, dass man Kupferoxydhydrat, Glycerin und Natronlauge mit wenig Wasser erwärmt in einem Kolben mischt, im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erst erwärmt, was leicht erfolgt und dann erst die weitere Verflüssigung dieser klaren Lösung mittelst Nachfüllen von Wasser bis zum gewünschten Punkte vollzieht; 15,305 Grm. Oxydhydrat, entsprechend 40 Grm. umkrystallisirtem reinem Kupfervitriol, 30 Grm. Glycerin, 80 CC. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und 160 CC. Wasser auf angegebene Art im heissen Wasserbade zur Auflösung gebracht, konnten darauf bis auf 1155 CC. im Messcylinder verdünnt werden, ohne dass in der Kälte oder beim Kochen der Flüssigkeit eine Ausscheidung von Oxydhydrat oder Oxyd erfolgte; 10 CC. dieser Kupferlösung entsprechen dann 0,050 Grm. wasserfreiem Traubenzucker.

Aehnlich dem Kupferoxydhydrate in der Löslichkeit verhält sich das Wismuthoxydhydrat zu Glycerin und Natronlauge und lässt sich auch diese Auflösung zur qualitativen Nachweisung des Traubenzuckers bei kleineren Mengen mit fast sichererem Erfolge benützen, als zu diesem Zwecke die Methode von Böttger, welcher bekanntlich das Wismuthoxyd für diese Reaction zuerst in Vorschlag brachte. Bei Gegenwart von Traubenzucker scheidet die Glycerin-Wismuthoxyd-Natronlösung schon nach einiger Zeit in der Kälte, schneller beim Erwärmen graues metallisches Wismuth in höchst fein vertheiltem Zustande aus, so, dass der Niederschlag beim Filtriren gerne durch Filter vom besten Papiere geht.

15 Grm. basisch salpeters. Wismuthoxyd, 30 Grm. Glycerin, 60 bis 70 CC. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und 150—160 CC. Wasser geben, im Wasserbade erhitzt, eine klare, farblose Auflösung, welche sich über 700—800 CC. ohne Ausscheidung verdünnen lässt. Der aus angeführter Lösung mit Traubenzucker gewonnene feine Niederschlag von metallischem Wismuth besitzt nach dem Auswaschen mit Wasser und zuletzt mit Weingeist nach dem Trocknen einen röthlichen Stich, beim Zerreiben metallischen Glanz und lässt sich vielleicht in besonderen Fällen als Lüster gebrauchen, ähnlich anderen fein vertheilten Metallen. Bei Abschluss der Luft erhitzt schmilzt er zu einem Regulus zusammen, bei Zutritt der Luft verbrennt dabei ein kleiner Theil zu schwach gelbem

Oxyde. Auch in besonderen Fällen zur Gewinnung eines reinen, namentlich arsenfreien Metalles liesse sich diese Methode der Reduction vielleicht mit Vortheil in Anwendung bringen.

Frankfurt a. M., August 1871.

Ueber die Anwendung des Phenols zur Auffindung des Curarins und Narceins in der gerichtlichen Chemie.

Von

F. Salomon.

Bei Gelegenheit einer Preisarbeit, deren Hauptaufgabe es war für Curarin, Narcein, Physostichmin und Cantharidin neue, bessere Abscheidungsmethoden zu ermitteln, kam Verfasser auf den Gedanken das Phenol in Anwendung zu bringen, und haben die angestellten Versuche die Brauchbarkeit desselben in der gerichtlichen Chemie zur Ermittelung von Curarin und Narcein ergeben.

Die von Dragendorff für diese beiden Alkaloide gegebenen Abscheidungsmethoden erscheinen etwas umständlich und ist auch bei Anwendung derselben ein ziemlich beträchtlicher Verlust nicht leicht zu umgehen.

Verfasser hält es daher nicht für zwecklos die folgende von ihm mit Erfolg angewandte Methode vorzuschlagen.

1) Narcein. Man behandle die Substanz, in welcher das Narcein nachzuweisen ist, ganz wie gewöhnlich bei Abscheidung der Alkaloide überhaupt, indem man den bei der Verdampfung des Alcoholauszuges bleibenden Rückstand in Wasser aufnimmt und successive mit Aether und Amylalkohol, oder wenn man auf sämmtliche Alkaloide Rücksicht zu nehmen hat, nach Dragendorff erst die saure dann die alkalische Flüssigkeit mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform ausschüttelt.

Ein Theil des Narceins geht alsdann aus alkalischer Lösung in Amylalkohol über und kann durch Verdunstung desselben abgeschieden werden, während der grössere Theil in der wässrigen Lösung zurückbleibt. Um letzteren zu erhalten neutralisire man nun die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, füge hierauf ein etwa gleich grosses Volumen Phenol hinzu und schüttele tüchtig durch.

Das Narcein geht sowohl aus saurer als aus alkalischer Lösung in Phenol über, da jedoch der Uebergang aus saurer Lösung etwas schwieriger ist und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali zuviel von dem Phenol als Phenolkalium in Lösung gehen und so etwas von dem Alkaloide der Untersuchung entziehen könnte, so scheint es am zweckmässigsten die wässrige Flüssigkeit möglichst zu neutralisiren und namentlich Ueberschuss von Alkali zu vermeiden.

Das Phenol setzt sich klar ab, sollte dieses nicht schnell genug vor sich gehen, so braucht man nur die Flüssigkeit vorsichtig mit etwas Wasser zu verdünnen, worauf die Trennung leicht erfolgt. Nachdem man wiederholt durchgeschüttelt hat, nimmt man die überstehende wässrige Flüssigkeit ab, spült das Phenol zur Entfernung fremder Salze schnell mit etwas Wasser nach und verdunstet in einem kleinen Schälchen.

Der amorphe Rückstand löst sich bei Behandlung mit angesäuertem Wasser unter Zurücklassung harziger Stoffe, neutralisirt man nun die erhaltene Lösung so kann man sie ohne Gefahr der Zersetzung im Wasserbade eindampfen und so einen Rückstand erhalten, welcher nach dem Auflösen in absolutem Alkohol und Verdunsten desselben das Narcein in genügender Reinheit liefert.

Sollte der Rückstand dennoch gefärbt sein, so kann man durch abermalige Auflösung in angesäuertem Wasser, Neutralisation und eventuel Lösung des Rückstandes in absolutem Alkohol etc. das Alkaloid reinigenl

Bei einem Versuche, in welchem 0,05 Grm. Narcein mit Speisen gemischt auf die angegebene Weise behandelt wurden, ergab der Auszug mit Amylalkohol aus alkalischer Lösung 0,005 Grm., der mit Phenol behandelte Rest der Flüssigkeit 0,036 Grm. reines Narcein.

2) Curarin. Das Curarin zeigte gegen Phenol ein dem Narcein völlig analoges Verhalten, indem es gleichfalls aus saurer und alkalischer Lösung in dasselbe überging, jedoch ist auch hier beim Schütteln mit Phenol aus den bei dem Narcein angeführten Gründen die neutrale Lösung die beste, auch ist es räthlich, namentlich beim Eindampfen, die saure Lösung völlig zu vermeiden.

Da das Curarin nach der Behandlung der sauren und alkalischen Lösungen mit Aether und Amylalkohol sowie mit Benzin, Petroleumäther und Chloroform vollständig in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleibt, so hat man nur nöthig, diese Flüssigkeit auf die bei dem Narcein angegebene Weise zu behandeln, um das Curarin daraus zu erhalten.

Man behandelt die neutralisirte Lösung mit Phenol, verdunstet dasselbe, extrahirt den Rückstand mit angesäuertem Wasser und zieht die durch Verdunsten der neutralisirten Lösung erhaltene Masse mit absolutem Alkohol aus, welcher dann das Alkaloid im Zustande ziemlicher Reinheit hinterlässt. Im andern Falle kann man durch nochmalige Lösung des Rückstandes in angesäuertem Wasser und analoge weitere Behandlung das Alkaloid reinigen.

Der hier beschriebene Weg zur Abscheidung der beiden genannten Alkaloide könnte mit einigen Modificationen höchst wahrscheinlich auch zu einer zweckmässigeren Darstellungsweise derselben aus den Rohmaterialien, namentlich zu der des Curarin's, benutzt werden und will Verfasser nicht unterlassen, hierauf besonders aufmerksam zu machen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Ueber die Methoden der Zuckerbestimmung.

Von

Wilhelm Pillitz,

Assistent an der agricultur-chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden.

Von Herrn Professor Dr. C. Neubauer aufgefordert, unternahm ich es, die Zuckerbestimmungen nach den von Fehling und von C. Knapp vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden, sowie dem Polarisations- und Gährverfahren, auszuführen, um zu ersehen, in wie ferne die erhaltenen Resultate vergleichbar seien.

Zu diesem Behufe musste eine Zuckerlösung vorhanden sein, von genau bekanntem Gehalte an reinem Traubenzucker $C_{12} H_{12} O_{12}$. Nach vorliegenden Vorschriften soll der käufliche Traubenzucker bei 100⁰ C. getrocknet und sodann mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang gekocht werden. Beim Erkalten des Alkohols krystallisirt aus demselben der Traubenzucker in warzenähnlichen Formen aus. Der angewandte Traubenzucker war fast schneeweiss, schmolz jedoch schon unter 100⁰. Beim Erstarren waren zwei Schichten bemerkbar, eine untere zähe, braune,

und eine obere weisse krystallinische Schichte. Diese von der unteren getrennt, sodann aus Alkohol umkrystallisirt, gab ein schönes Produkt, jedoch eine sehr geringe quantitative Ausbeute. Günstigere Resultate erhält man, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von Traubenzucker bereitet und dieselbe (nach Scheibler's Erfahrung am besten durch directes Exponiren dem Sonnenlichte) zur Krystallisation hinstellt. Nach einigen Tagen erstarrt die ganze Lösung zu einem kompakten Krystallbrei, bestehend aus Traubenzuckerkrystallen, die noch von unkrystallisirbarem Zucker umschlossen sind, ähnlich wie bei dem erstarrten Honig. Durch Waschen mit verdünntem Alkohol und Auspressen der Krystalle zwischen Fliesspapier, können dieselben ziemlich rein erhalten und Behufs fernerer Reinigung aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisirt werden.

Einfacher und schneller kömmt man zum Ziele, wenn man das Inversions-Verfahren einschlägt. Die Inversion des Rohrzuckers gelingt vollständig, wenn man folgende Verhältnisse einhält:

2—3 Grm. möglichst weisser, fein zerriebener und getrockneter Kandis werden in zugeschmolzenen Röhren mit etwa 35—40 CC. äusserst schwach angesäuertem Wasser (1,5—2 CC. verdünnte Schwefelsäure von 1,12 spec. Gew. auf 1000 CC. Wasser) 3 Stunden lang im Paraffinbade bei 130—135 ^{0} C. digerirt.

Die Temperatur bleibe so constant wie möglich und übersteige namentlich 135 ^{0} C. nicht, da sonst durch Caramelisirung Verluste erlitten werden. Man lässt im Bade erkalten, öffnet die Röhre, bringt deren Inhalt auf 250 CC. und titrirt nun mit der bekannten Fehling'schen Lösung, ehe 24 Stunden nach dem Oeffnen verstrichen sind, da eine Zuckerlösung beim längeren Stehen stets an Zuckergehalt abnimmt. Ja es gelingt selbst die Inversion des Rohrzuckers vollständig ohne irgend einen Säurezusatz, wenn die genommene Zuckerquantität auf ein Geringeres reducirt und die Zeitdauer der Digestion 6 Stunden lang fortgesetzt wird. Die Resultate, die sich ergaben, sind folgende:

1) 3 Grm. Rohrzucker wurden unter Einhaltung obiger Verhältnisse mit Säure 3 Stunden lang digerirt und der Inhalt der Röhre auf 500 CC. gebracht.

8 CC. der Zuckerlösung entsprachen 10 CC. der Fehling'schen Lösung oder 0,05 Grm. Zucker. Somit enthielten 500 CC. der Zuckerlösung 3,125 Grm. Invertzucker. In 500 CC. der Lösung waren jedoch

3 Grm. Rohrzucker entsprechende 3,1579 Grm. Invertzucker, nach dem Ansatze

$$C_{12}H_{11}O_{11} : C_{12}H_{12}O_{12} = 3 : x \text{ oder}$$
$$171 : 180 = 3 : x \qquad x = 3{,}1578 \text{ Grm.}$$

Gefunden wurden 3,125 „
Differenz 0,0328 Grm.

2) 2,001 Grm. Rohrzucker, entsprechend 2,107 Grm. Invertzucker wurden ohne Zusatz einer Säure 6 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren bei 130—135° C. digerirt, sodann der Inhalt der Röhren auf 250 CC. gebracht und nach Fehling titrirt.

6 CC. der Zuckerlösung entsprachen 0,05 Grm. Zucker, in 250 CC. der Zuckerlösung waren somit 2,0833 Grm. Invertzucker,
die theoretische Menge beträgt 2,107 „
Differenz . 0,0137 Grm.

Aehnliche Fehler liegen bereits in den Grenzen der Beobachtung und thun meinem Ausspruche „der vollkommenen Inversion“ keinen Abbruch.

In dem Maihefte der Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CLIV. pag. 252 ist eine Methode der Zuckerbestimmung beschrieben, die C. Knapp auf Liebig's Veranlassung in Ausführung brachte. Die Methode basirt auf der vollständigen Zersetzung einer alkalischen Cyanquecksilberlösung durch Traubenzucker in der Siedhitze, was unter gleichen Umständen bei Rohrzucker nicht der Fall ist.

Behufs der Bereitung der Normal-Flüssigkeit löst man 10 Grm. reines, trockenes Cyanquecksilber in Wasser, fügt 100 CC. Natronlauge vom spec. Gew. 1,145 hinzu und verdünnt auf 1000 CC. Durch eine Reihe von Versuchen ermittelte der Verf., dass 400 Milligramme Cyanquecksilber durch 100 Milligramme wasserfreien Traubenzucker in alkalischer Lösung beim Sieden reducirt werden. Die Titrirung wird ganz wie bei Fehling ausgeführt. Man bringt 40 CC. der Cyanquecksilber-Lösung in einem Kölbchen zum gelinden Sieden und setzt von der etwa halbprocentigen Zuckerlösung so lange zu, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. In der verbrauchten Zuckerlösung waren 100 Milligramme wasserfreier Traubenzucker enthalten.

Zur Beurtheilung des Verlaufes der Operation bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Stück schwedisches Filtrirpapier, welches ein Becherglas verschliesst, in dem sich etwas stärkeres Schwefelammonium befindet. So lange unzersetztes Cyanquecksilber in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Fleck und der End-

punkt der Operation ist, wenn solcher sich nicht mehr zeigt. Weit schärfer zeigt sich dieser Punkt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen feinstes schwedisches Filtrirpapier bringt, dann mit dem Glasstabe einen Schwefelammoniumtropfen dicht über den Flecken eine halbe Minute hält. Zu Anfang wird der ganze Fleck braun, aber gegen Ende der Operation zeigt sich nur am Rande ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur undeutlich erkannt werden kann. Der transparente frische Fleck bleibt endlich völlig unverändert. Lässt man den Flecken trocknen, so zeigt sich noch immer ein hellbrauner Ring von HgS, indem in der Lösung stets eine Spur von Traubenzucker wie von Cyanquecksilber bleibt, die erst durch Ueberschuss des Einen oder Andern entfernt wird. Der Genauigkeit der Probe thut diess keinen Eintrag, wenn nur die Färbung des frischen Fleckens als maassgebend angenommen wird.

Momentan und mindestens eben so empfindlich tritt die Reaction ein, wenn man den transparenten Fleck ansäuert und mit Schwefelwasserstoff reagirt. Zu diesem Behufe taucht man ein Haarröhrchen bis unter das Niveau der zu prüfenden Flüssigkeit und bringt die daselbst aufgestiegene geringe Flüssigkeitsmenge durch gelindes Herausblasen auf ein Stück schwedisches Papier, lässt nun den transparenten Fleck zuerst von den Dämpfen der rauchenden Salzsäure, hernach von Schwefelwasserstoff durchziehen; indem man den Flecken über die entsprechenden Flaschenmündungen hält. Die Reaction tritt scharf und fast momentan ein, wenn die angewandten Agentien möglichst stark sind.

Diese Reaction ist übrigens auch bei der Fehling'schen Titrirmethode recht gut anwendbar und ist in vielen Fällen, besonders wo man es mit complicirten (Dextrin, Eiweiss, Gerbsäure enthaltenden) zuckerhaltigen Flüssigkeiten zu thun hat und beim Titriren sich undeutlich grünliche Färbungen einstellen, ein ganz angenehmer Behelf, den Endpunkt der Reaction sicher zu bestimmen.

Als Beleg wurden 8,0021 Grm. Rohrzucker, entsprechend 8,422 Grm. Invertzucker auf 1000 CC. gebracht und die Lösung titrirt.

I. a. Nach Knapp.

11,4 CC. der Zuckerlösung (im Mittel) entsprachen 40 CC. der Knapp'schen Lösung oder 0,1 Grm. Invertzucker; somit sind in 1000 CC. der Zuckerlösung 8,77 Grm. Invertzucker.

b. Nach Fehling.

5,8 CC. der Zuckerlösung = 0,05 Grm. Zucker, somit sind in 1000 CC. der Zuckerlösung 8,62 Grm. Invertzucker.

II. Ohne Säure invertirt.

2,001 Grm. Rohrzucker = 2,107 Grm. Invertzucker auf 250 CC.

a. Nach Fehling.

6 CC. = 0,05, somit 2,083 Grm. in 250 CC. oder 98.87 Proc.

b. Nach Knapp.

11,9 CC. = 0,1, « 2,100 « « « « 99.98 «

Hieraus ist somit ersichtlich, dass die Knapp'sche mit der Fehling-schen Probe übereinstimmende Resultate liefert. Es ist jedoch zu beachten, dass, bei der Vornahme einer Prüfung nach der Knapp'schen Titrirmethode, die zu prüfende Flüssigkeit vollkommen klar und frei von suspendirtem Quecksilber sein muss, da dasselbe in so fein vertheiltem Zustande von den angewandten Agentien ebenso empfindlich angezeigt wird und zu missliebigen Irrthümern Veranlassung geben kann.

Es kann noch ein Umstand nicht unerwähnt bleiben. Beim Titriren verschiedener Trauben-Moste zeigte sich's, dass die Fehling'sche und die Knapp'sche Methode schöne Uebereinstimmung erzielten. In vielen Fällen jedoch stellten sich beträchtliche Differenzen ein. Wenn ein Most gleich nach dem Keltern den Proben unterzogen wurde, ergaben sich folgende Resultate:

1. 10 CC. Most auf 250 CC. erhöht.

19,4 CC. Zuckerl. = 0,1 Grm. Zucker oder 40 CC. Knapp'sche Lösung = 12,88 Proc.

9,7 « « = 0,05 « « « 10 „ Fehling'sche Lösung = 12,88 «

2. 5 CC. Most auf 100 CC. erhöht.

12,2 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 16,39 Proc. n. Knapp.

6 « = 0,05 « « = 16,66 « n. Fehling.

Moste hingegen, die einige Tage der atmosphärischen Luft exponirt waren, jedoch noch keine Merkmale einer Gährung zeigten, ergaben folgende Verhältnisse:

1. 10 CC. Most auf 250 CC. verdünnt.

Nach Knapp: 24,5 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 10,2 Proc.

Nach Fehling: 9,2 « = 0,05 « « = 13,59 «

2. Ein andrer Most, 10 CC. auf 250 CC. erhöht.

Knapp: 15,3 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 16,34 Proc.

Fehling: 9,2 « = 0,05 « « = 13,59 «

3. Ein anderer Most, 10 CC. auf 250 CC. verdünnt.

Knapp: 16,5 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 15,15 Proc.

Fehling: 9,5 « = 0,5 « « = 13,15 «

Ob vor dem Eintritte der Gährung der in den Mosten enthaltene Zucker sich in verschiedene und die alkalische Cyanquecksilberlösung in geringerem oder höherem Grade reducirende Zuckerarten spaltet, möge dahingestellt bleiben. Die besagten Moste drehten sämmtlich die Polarisationsebene nach links.

Bestimmung des Zuckers durch die geistige Gährung.

Die Gährversuche wurden in dem bekannten Fresenius-Will'schen Kölbchenpaare vorgenommen.*) In dem einen Kölbchen befand sich die zuckerhaltige Flüssigkeit von genau bekanntem Gehalte (durch Inversion einer gewogenen Rohrzuckermenge bereitet) sammt reiner ausgewaschener Hefe. Die sich hier entwickelnde Kohlensäure wird durch das zweite bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Kölbchen geleitet, wo das Gas entfeuchtet und gewaschen entweicht. Aus der Gewichtsdifferenz des Apparates, vor und nach der Gährung, ergibt sich die Menge der entwickelten Kohlensäure, woraus auf die vorhanden gewesene Zuckermenge Rückschluss gemacht wird, da nach Pasteur 100 Thl. Zucker 46,7 Thl. CO_2 bei der Gährung entwickeln.

Die angestellten Versuche bestätigten die bekannte Thatsache, dass die Resultate stets zu niedrig ausfallen, was in der Unmöglichkeit seine Begründung findet, die Kohlensäure genau zu bestimmen. Der in der Gährflüssigkeit absorbirten Kohlensäure wird keine Rechnung getragen, indem das Durchsaugen von Luft nach beendeter Gährung bloss die Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt und in der vergohrenen Flüssigkeit noch immer eine Menge Kohlensäure vorhanden ist, entsprechend der Löslichkeit und dem Partialdrucke des Gases, wie der Menge der vergohrenen Flüssigkeit. Ferner ist die Menge der entwickelten Kohlensäure nicht nur von der Zuckerquantität abhängig, Concentrationsverhältnisse, Temperatur der Vergährung etc. üben ebenfalls, wenn auch in geringerem Maasse, ihren Einfluss aus. Es tritt auch nicht selten z. B. bei der Vergährung der käuflichen Traubenzucker noch der Uebelstand ein, dass im Destillationsrückstande der vergohrenen Flüssigkeit eine braune, melassige, übelschmeckende Masse restirt, die die Fehling'sche sowohl wie die Knapp'sche Lösung im hohen Grade reducirt; also wie es scheint ein unvergährbarer Zucker, der einerseits der Kohlensäure-Entwicklung sich entzieht, andrerseits hingegen von den Titriragentien angezeigt wird.

*) Neubauer und Vogel's Harnanalyse, pag. 65.

Eine Zuckerlösung, dargestellt durch Inversion einer gewogenen Rohrzuckermenge, enthaltend 7,3625 Proc. Invertzucker, wurde für die Vergährungsversuche bereitet:

a. 40 CC. der obigen Lösung, enthaltend 2,945 Grm. Zucker, entwickelten 1,22 Grm. Kohlensäure. Somit berechnet sich der Zuckergehalt nach dem Ansatze:

100 Zucker: 46,7 $CO_2 = x : 1,22$,
$x = 2,61$ Grm. Zucker, auf 100 Zucker berechnet 88,6 Proc. anstatt 100 Proc.

b. 50 CC. derselben Lösung, enthaltend 3,681 Grm. Zucker, gaben 1,515 Grm. CO_2, dem entspricht eine Zuckermenge von 3,244 Grm. oder auf 100 Zucker bezogen 88,1 Proc. anstatt 100 Proc.

Was endlich die Bestimmung des Zuckers durch Polarisation anbelangt, findet dieselbe insofern eine beschränktere Anwendung, da die Methode nur da gute und brauchbare Resultate liefert, wo man es mit einer bestimmten Zuckerart zu thun hat, und überall da, wo man Zuckerarten von verschiedenem Drehungsvermögen, oder neben dem Zucker noch andere auf die Drehung influirende Substanzen in einer Flüssigkeit vor sich hat, die Angaben des Polarisations-Saccharimeters unzulässig sind. Meine Versuche wurden mit dem Ventzke-Soleil'schen Apparate vorgenommen.

In Folgendem möge eine Reihe von Beispielen ein allgemeines Bild der nach verschiedenen Methoden ausgeführten Zuckerbestimmungen und deren Fehlergrenzen vorführen.

Zuckerart.	Titrirmethoden.		Polarisirt.	Gährung.
	Nach Fehling.	Nach Knapp		
Eine 5,338 proc. (aus Alkohol krystallisirt) reine Traubenzucker-Lösung .	a*) = 5,37 . . . b = 100,6 Proc.	5,28 98,9 Proc.	5,2 97,5 Proc.	4,98 92,5 Proc.
Eine 7,362 proc. aus Rohrzucker erhaltene Invertzucker-Lösung	a = 7,32 . . . . b = 99,4 Proc. .	7,50 101,8 Proc.	Links — 3	6,52 88,5 Proc.
Selbstbereiteter, direct nach dem Pressen untersuchter Most	12,88 Proc.	12,88 Proc.	Links — 3,6	—
Desgl. Ein anderer Most	16,66 Proc.	16,39 Proc.	Links	—

*) a = Zuckermenge in 100 Flüssigkeit.
b = " " 100 Zucker.

Zuckerart.	Titrirmethoden.		Polarisirt.	Gährung.
	Nach Fehling	Nach Knapp		
Längere Zeit der Luft exponirter Most	13,59 Proc.	10,2 Proc.	Links	—
Desgl. Ein anderer Most	13,59 Proc.	16,34	Links	—
Käuflicher Traubenzucker 10 Grm. auf 100 CC. . .	a = 8,0 b = 80 Proc.	8,34 83,4 Proc.	6,8 68 Proc.	6,208 62,08Proc.
Desgl. 12 Grm. auf 100 CC.	a = 10,24 b = 85,32	10,24 85,32	9,48 79,0 Proc.	7,56 63 Proc.
Diabetische Harne 1 . . .	3,59 Proc.	3,68 Proc.	2,4 Proc.	—
„ „ 2 . . .	3,67 „	3,47 „	2,3 „	—
„ „ 3 . . .	4,16 „	4,21 „	3,0 „	—

Es ist auffallend, dass die diabetischen Harne stets beim Titriren einen höheren Zuckergehalt anzeigen als durch Polarisiren.

Schliesslich möchte ich noch einem in der Einleitung gemachten Ausspruche, dass eine Zuckerlösung beim Stehen an der Luft stets an Gehalt abnimmt, gerecht werden. Nach einigem Stehen schon beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, bald bemerkt man auf der Oberfläche derselben eine lebhafte Pilzvegetation sich entwickeln, in der Flüssigkeit schweben Mycelienfäden, mit deren Zunahme der Zucker allmählich verschwindet. Um diese Abnahme zu bestimmen wurde die Zuckerlösung in einem Kölbchen mit Haarröhrchen-Verschlusse aufbewahrt, wo also die Luft in dem Gefässe circuliren konnte und die Verdunstung der Flüssigkeit hierbei auf ein Minimales reducirt war.

Von Zeit zu Zeit wurden Proben gemacht:

a. Mittelst der Fehling'schen Lösung.

Datum.	Zucker Proc.
5. August,	0,801 Proc.;
7. «	0,778 «
16. «	0,649 «
25. «	0,625 «
3. September,	0,588 «
3. October,	0,550 «
2. Dezember,	0,500 «

b. Durch Polarisation.

Datum.	Zucker Proc.
5. August,	5,73 Proc.,
3. September,	3,7 «
3. Dezember,	3,0 «

Diese Versuche werden in ähnlichem Sinne fortgesetzt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Anwendung des Broms zu analytischen Zwecken. H. Kämmerer*) empfiehlt das Chlorwasser bei analytischen Versuchen, wie z. B. bei der Fällung des Mangans, bei dem Nachweis von Nickel neben Kobalt etc. durch Bromwasser zu ersetzen, dessen Wirkung in allen Fällen, in welchen sie auf der Bildung eines unterbromigsauren Salzes beruht, weit energischer sei als die des Chlorwassers, daneben werde der Uebelstand beseitigt, dass man bei der leichten Zersetzbarkeit des Chlorwassers häufig eine Neudarstellung desselben vorzunehmen habe.

Beispielsweise erwähnt der Verf., dass Mangan unter denselben Bedingungen, unter denen es durch Chlor in der Wärme niedergeschlagen wird, durch Brom schon in der Kälte vollständig gefällt, aber sehr leicht theilweise in Uebermangansäure übergeführt wird, weshalb es nöthig sei, stets zur vollständigen Ausfällung des Mangans durch einen Ueberschuss von Brom unter Zusatz von Alkohol zu erwärmen.

Bei einiger Uebung gelingt es auch sehr leicht, durch directes Eintragen von Brom mittels einer Pipette die Fällung auszuführen, ohne das Volumen der Flüssigkeit zu vermehren.

Die Nachweisung von Nickel neben Kobalt nach der Methode von v. Liebig in cyanalkalischer Lösung gelingt bei Anwendung von altem oder nicht sehr concentrirtem Chlorwasser häufig nicht gut; das Bromwasser hingegen versagt seine Dienste niemals.

Thonfilter. C. E. Munroe**) wendet statt der Filter aus Papier solche von gebranntem, porösem Thon an. Dieselben haben eine conische

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4, p. 218. — Siehe auch P. Waage, diese Zeitschr. Bd. 10, p. 206.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4, p. 279. — Americ. Journ. of scienc. and arts. May 1871.

Form, sind sehr porös und dabei dicht genug, um alle Niederschläge zurückzuhalten. Man wäscht sie vor der Anwendung mit Salzsäure und mit Wasser aus, trocknet sie bei irgend welcher Temperatur und steckt sie in einen gewöhnlichen Glastrichter, wenn man mittels der Wasserluftpumpe filtriren will, mit Hülfe eines den oberen Rand des Trichters umfassenden Kautschukschlauchs. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit dem Thonfilter getrocknet und gewogen. Es liegt auf der Hand, dass diese Filter, wenn sie sich bewähren sollten, vor den Papierfiltern vielerlei Vorzüge haben werden. — In Fig. 10 ist die Vorrichtung abgebildet. b ist ein Trichter, über welchen ein Stück eines Kautschukschlauches ohne Naht, a, herübergezogen ist. Dasselbe legt sich oben auf den Rand des Trichters in eine Ebene an, in der Mitte eine Oeffnung bietend, in welche der angefeuchtete Thonconus luftdicht eingesetzt werden kann.

Fig. 10.

Fig. 11.

Exsiccator. Leeds*) macht an den gewöhnlich gebrauchten Exsiccatoren die Ausstellung, dass durch das Einsetzen heisser Gefässe eine Luftverdünnung darin hervorgerufen werde, welche das Oeffnen derselben erschwere, und gibt diesen Apparaten daher die Form, wie sie durch Fig. 11 veranschaulicht wird. Das untere mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Gefäss hat die Gestalt einer Spirituslampe mit seitlicher Oeffnung. In demselben ist, am Halse luftdicht eingeschliffen, eine umgekehrte, am Grunde mit Chlorcalciumstücken beschickte Glasglocke befestigt, durch deren Hals eine Trichterröhre, ebenfalls luftdicht, hindurchgeht, hinreichend stark und oben hinreichend weit, um die mittels Triangel aufgesetzten Gefässe zu tragen. Die

*) Chem. News. Bd. 23, p. 177.

Trichterröhre reicht etwas in die Schwefelsäure hinein. Oben ist die Glasglocke natürlich ebenfalls luftdicht bedeckt.

Abänderungen an dem Bunsen'schen Wasserluftpumpenfiltrirapparat. — Leeds*) befestigt den Trichter statt in einer Flasche im Tubulus einer zu evacuirenden Glasglocke, welche auf einer Glasplatte steht. Durch den Tubulus geht ausserdem noch ein zur Luftpumpe führendes Rohr. Das Becherglas zur Aufnahme des Filtrats wird unter die Glocke gestellt und an den Trichter ein zweiter Trichter mit einem kurzen Stück Kautschukschlauch verkehrt befestigt. Der Rand des letzteren ragt in das Becherglas hinab, ist aber etwas schief gerichtet. Dadurch soll eine Verspritzung des Filtrats verhindert werden. Um das Zurücktreten des Pumpenwassers in das Manometer zu verhindern, ist zwischen demselben und der Pumpe ein Glasgefäss eingeschaltet, in welches ein mit der Pumpe in Verbindung stehendes Glasrohr bis auf den Boden, ein anderes bis an die Unterfläche des Stopfens hineinragt.

E. Zettnow**) hat an dem nur aus zwei Flaschen bestehenden Filtrirapparate Bunsen's die Abänderung angebracht, dass er die beiden, in zwei viereckigen, mit Stroh ausgefütterten Kasten stehenden Flaschen mittels einer langen Schnur so an zwei an der Zimmerdecke angebrachten Rollen aufhängt, dass sie abwechselnd auf und niedergezogen werden können. Zur Verbindung zweier Bleiröhren (140mm. lang und 9mm. im Lichten weit) welche nahe am Boden der Flaschen münden, bedient sich der Verf. eines so zu sagen aus Glasgliedern bestehenden Schlauches, der folgendermaassen construirt ist. Glasröhren von etwa 0,05 Meter Länge, 1,5mm. Wandstärke und 9mm. Lumen sind mit ihren Rändern ein wenig nach Aussen ausgeschweift und durch 70mm. lange Kautschukstücke unter sich und mit dem Bleirohr verbunden. Die Verbindungsstücke haben eine Wandstärke von 8mm. bei einem Lumen von 6mm. und sind mittels Bindfadens befestigt. Damit dieselben jedoch sich nicht strecken oder von den Glasröhren abrutschen können, ist feiner, grauer, mit Wasser genässter Bindfaden sechs bis achtmal fest um die eine Glasröhre gebunden, alsdann auf die zweite übergeleitet, an derselben ebenso befestigt, zur ersten zurückgeführt und an ihr von Neuem festgebunden. Kautschukschlauch allein ohne Glas versagt gewöhnlich nach kurzer Zeit den

*) Chem. News. Bd. 23, p. 177.

**) Poggend. Ann. Bd. 142, p. 609.

Dienst, indem er sich bedeutend streckt und an einzelnen Stellen zusammendrückt, wenn der Apparat in Thätigkeit ist. Die Glasröhren sind mit Tuchstücken bewickelt, um sie gegen äussere Zufälle zu schützen. In der Mitte der Verbindungsröhre befindet sich ein etwas längeres Kautschukstück mit einem Schraubenquetschhahn. — Zur Füllung der Flaschen bedient sich der Verf. statt des Wassers einer Zinkchloridlösung von 1,85 spec. Gew. Eine Lösung von höherem spec. Gew. ist zu dickflüssig und Salzlösungen von noch höherem spec. Gew. (metawolframsaures Natron 3,1, salpetersaures Quecksilberoxyd 3,4) dürften zu kostspielig erscheinen. — Der Verf. empfiehlt den Apparat besonders für solche Laboratorien, welche wegen Mangels an fliessendem Wasser die vollständige Wasserluftpumpe nicht einrichten können. Die Saugkraft des Apparates beträgt im Durchschnitt 530$^{mm.}$ Quecksilber.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure. C. E. Munroe*) hat die Methode der Phosphorsäurebestimmung von H. Rose in der Weise modificirt, dass er das phosphorsaure Salz in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, heiss mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, etwas salpetersaures Quecksilberoxyd und sodann reines Natronhydrat hinzufügt, bis eben ein bleibender rother Niederschlag erscheint. Im Filtrat lässt sich dann mit Molybdänsäurelösung keine Spur von Phosphorsäure auffinden. Der aus phosphorsaurem Quecksilberoxydul mit wenig freiem Quecksilberoxyd bestehende Niederschlag wird getrocknet, sorgfältig vom Filtrum getrennt, in einem Porcellantiegel innig mit einer gewogenen Menge Kupferoxyd gemischt und, nachdem das Filter auf den Tiegelinhalt gelegt worden ist, geglüht. Hierauf befeuchtet man den Rückstand mit ein paar Tropfen reiner Salpetersäure und glüht wieder ganz gelinde, bis man ein constantes Gewicht erhält. Was Tiegel und Kupferoxyd an Gewicht

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4, p. 280. — American Journ. of scienc. and arts. May 1871.

zugenommen haben, ist das Gewicht der Phosphorsäure. Auf diese Weise kann man Phosphorsäure von allen Basen trennen, mit Ausnahme von Eisenoxyd und Uranoxyd, welche beiden letzteren bei dem Natronzusatz stets mitgefällt werden. Die Trennung von Thonerde gelingt vollkommen.

Zu bemerken ist noch, dass eine innige Mischung des quecksilberhaltigen Niederschlages mit dem Kupferoxyd durchaus erforderlich ist, weil, wenn ersterer in grösseren Stücken beisammen bleibt, die Oberfläche derselben sich mit phosphorsaurem Kupferoxyd überzieht, welches der vollständigen Austreibung des Quecksilbers aus dem Inneren Hindernisse bereitet.

Die Resultate, welche der Verf. anführt, erhalten bei den Analysen von phosphorsaurem Natron, Phosphorsalz, phosphorsaurer Ammonmagnesia und phosphorsaurer Thonerde, sind recht befriedigend. Aus den ammonhaltigen Salzen wurde das Ammon zuerst durch Kochen mit etwas Natronlauge ausgetrieben.

Bei der Analyse von phosphorsaurem Natron und von Phosphorsalz erhielt der Verf. auch befriedigende Resultate, als er in folgender Weise verfuhr. Zu der kochenden Salzlösung wurde eine hinreichende Menge einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, etwas Quecksilberchlorid und sodann soviel Natronlauge hinzugefügt, bis ein bleibender Niederschlag von Quecksilberoxyd entstand. Nach dem Absitzen des Niederschlags wurde die darüber stehende Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen, der gallertartige Niederschlag zur vollständigen Trockne verdampft, ausgewaschen, filtrirt, geglüht und gewogen. Der Gewichtsüberschuss im Vergleich mit dem bekannten Gewicht der Thonerde ist das Gewicht der Phosphorsäure. Es muss hierbei wenigstens das doppelte Gewicht der Thonerde von dem der Phosphorsäure zur Anwendung kommen. Das Filter zeigte sich ziemlich schwer verbrennlich. — Der Gehalt des schwefelsauren Salzes an Thonerde war durch Glühen desselben — zuletzt mit Hülfe von kohlensaurem Ammon — bestimmt worden. Phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Ammon-Magnesia gaben bei der Analyse nach diesem Verfahren keine brauchbaren Resultate, erstere, weil die gebildete schwefelsaure Kalkerde zu schwierig auszuwaschen ist, letztere weil wahrscheinlich Magnesia mit der Thonerde mit niederfiel. Da aber die meisten phosphorsauren Salze durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt werden können, so hält der Verf. das zuletzt erwähnte Verfahren doch

einer ausgedehnteren Anwendung für fähig, als es auf den ersten Blick scheinen möchte.

Ueber die Fällung kleiner Mengen Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon, nebst einigen Bemerkungen über den gelben Kiesel-Molybdänsäureniederschlag. E. Richters*) macht darauf aufmerksam, dass ausser grösseren Mengen freier Salzsäure, wie bekannt, auch gewisse Salze der Fällung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon entgegen wirken können.

Enthält eine Flüssigkeit, wie diess namentlich bei Analysen von Mineralien vorkommt, neben ziemlich viel freier Säure (Salpetersäure oder Schwefelsäure) und einer grösseren Menge — schwefelsaurer oder salpetersaurer — Salze nur eine äusserst geringe Spur von Phosphorsäure, so bedarf man zu deren Fällung, beziehungsweise Nachweisung durch molybdänsaures Ammon nach dem Verf. eines verhältnissmässig ausserordentlich grossen Ueberschusses des letzteren, und selbst wenn man einen solchen zugefügt hat, ist nicht selten noch ein fortgesetztes Erwärmen der Flüssigkeit nothwendig, damit die Ausscheidung des gelben Niederschlags beginnt. Es hat diess hauptsächlich seinen Grund darin, dass man genöthigt ist, aus einer in Beziehung auf die Phosphorsäure sehr verdünnten Lösung zu fällen, da die vorhandenen Salze eine Concentration derselben unmöglich (?) machen. Man hat also durch überschüssig zugesetztes molybdänsaures Ammon die lösende Wirkung sowohl der freien Säure und des Wassers, wie eventuell auch die der Salze zu paralysiren und so eine Flüssigkeit herzustellen, in welcher der Niederschlag unauflöslich ist und sich ausscheiden kann.

Unter den schwefelsauren und salpetersauren Salzen der sogenannten Leichtmetalle sind es namentlich die ersteren, und unter diesen wieder die mit den stärksten Basen, welche die Abscheidung des Niederschlages am meisten verzögern, beziehungsweise die grösste Menge des molybdänsauren Ammons erforderlich machen, also zunächst das schwefelsaure Kali, dann das schwefelsaure Natron, in viel geringerem Grade die schwefelsaure Magnesia. Eine mässig verdünnte, schwach salpetersaure Lösung von salpetersaurem Ammon (1 : 20) scheint eher günstig als nachtheilig zu wirken, da bei Gegenwart einer genügenden Menge dieses Salzes die allergeringste Menge Phosphorsäure ungemein leicht, rasch und unter

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 199, p. 183.

Umständen auch auf Zusatz von viel weniger molybdänsaurem Ammon wie ohne dieselbe niedergeschlagen wird.

Der Verf. führt die Einzelnheiten einiger Versuche an, aus denen der vortheilhafte Einfluss des salpetersauren Ammons hervorgeht.

10 CC. destillirten Wassers bei einem Versuche mit 0,00002 Grm., bei einem zweiten mit 0,0001 Grm. Phosphorsäure und beidemale mit 0,3 CC. der gebräuchlichen, freie Salpetersäure enthaltenden Molybdänsäurelösung versetzt, blieben bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bei mehrstündigem Erwärmen auf 40° vollkommen klar. Als statt des Wassers ein gleiches Volumen einer Lösung von salpetersaurem Ammon — welches zuvor für sich auf die Abwesenheit von Phosphorsäure geprüft war — mit 1 Grm. des Salzes angewandt wurde, begann in der an Phosphorsäure reicheren Lösung die Ausscheidung des gelben Niederschlags bei gewöhnlicher Temperatur nach 30 Min., in der ärmeren nach 12 Stunden und beim Erwärmen nach etwa 1 Stunde. Nach 20 Stunden war in gewöhnlicher Temperatur die Fällung vollständig, denn ein weiterer Zusatz von mehreren CC. Molybdänflüssigkeit brachte trotz 24 stündigen Erwärmens in dem klaren Filtrat nicht die geringste Trübung hervor. Setzte man eine grössere Menge molybdänsaures Ammon (ungef. 2 CC.) hinzu, so war bei Anwesenheit von viel salpetersaurem Ammon die Empfindlichkeit so gross, dass sich kaum eine Grenze wahrnehmen liess.

Es wurden ferner 5 CC. von Lösungen der schwefelsauren und salpetersauren Salze der Alkalien, alkalischen Erden und Erden (soweit möglich in der Concentration 1 : 10, oder, wenn sie in diesem Verhältniss nicht löslich, gesättigt) mit 0,00004 Grm. Phosphorsäure, 0,3 CC. Molybdänsäurelösung und 5 CC. Wasser, beziehungsweise mit 5 CC. einer Lösung von salpetersaurem Ammon (1 CC. 0,15 Grm. enthaltend) versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich in den Lösungen mit dem Zusatz von salpetersaurem Ammon der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden, nur die schwefelsaure Alkalien enthaltenden Flüssigkeiten bedurften einer etwas grösseren Menge des Fällungsmittels. In den Lösungen dagegen, welche kein salpetersaures Ammon enthielten, bildete sich auch bei mehrstündigem Erwärmen nicht der geringste Niederschlag. — Ein gleich günstiges Resultat ergaben Versuche mit Lösungen, welche durch Salpetersäure stark angesäuert waren. Die erforderliche Menge Molybdänsäure war ohne Zusatz von salpetersaurem Ammon mindestens dreimal so gross als bei Gegenwart desselben.

Nach diesen Erfahrungen führt der Verf. die Fällung sehr kleiner Phosphorsäuremengen bei gleichzeitiger Anwesenheit grösserer Mengen salpetersaurer oder schwefelsaurer Salze in der Art aus, dass er die saure Flüssigkeit, falls die Schwerlöslichkeit der Salze nicht einen grösseren Zusatz nöthig macht, mit so viel Wasser verdünnt, dass sie in 10 CC., oder wenn viel schwefelsaures Ammon vorhanden ist, in 20 CC. etwa 1 Grm. Salz enthält, dann mit Ammon in geringem Ueberschusse versetzt und darauf mit Salpetersäure wieder schwach ansäuert. Ist auf diese Weise nicht schon eine hinreichende Menge von salpetersaurem Ammon gebildet, so fügt der Verf. zu der Flüssigkeit das gleiche Volum einer Lösung dieses Salzes, welche in 5 CC. ungef. 1 Grm. desselben enthält, erwärmt bis auf 50^{0} und setzt molybdänsaures Ammon wie gewöhnlich zu. Die Abscheidung des Niederschlags erfolgt dann, selbst wenn der Phosphorsäuregehalt nur $^{1}/_{50000}$ vom Gewicht der ursprünglichen Salze beträgt, in der Regel fast augenblicklich.

Die erwähnten Thatsachen regten in dem Verf. die Muthmaassung an, dass sich eine Lösung von salpetersaurem Ammon auch anstatt der sonst gebräuchlichen Molybdänflüssigkeit zum Auswaschen des phosphormolybdänsauren Ammons würde anwenden lassen, und er fand dieselbe, wie nachstehende Versuche bestätigen, begründet.

I. 20 CC. einer Lösung von phosphorsaurem Natron lieferten in bekannter Weise mit Magnesiamixtur gefällt 0,140 und bei einem zweiten Versuche 0,139 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

II. 20 CC. derselben Lösung wurden mit 60 CC. Wasser, 3 Grm. salpetersaurem Ammon und je 0,25 Grm. salpetersaurem Kali, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, salpetersaurer Kalkerde und schwefelsaurer Thonerde und 70 CC. Molybdänsäurelösung versetzt, der gelbe Niederschlag mit einer schwach angesäuerten Lösung von salpetersaurem Ammon, welche in 10 CC. 1,5 Grm. enthielt, ausgewaschen, darauf in Lösung und auf ein gleiches Volum, wie bei I. gebracht und mit Magnesiamixtur gefällt. Erhalten wurden 0,139 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

III. 10 CC. der Lösung des phosphorsauren Salzes wurden mit 60 CC. Wasser, 9 Grm. salpetersaurem Ammon, je 0,5 Grm. salpetersaurem Kali, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurer Thonerde und 0,25 Grm. salpetersaurer Kalkerde versetzt und mit 40 CC. Molybdänsäurelösung gefällt. Der Niederschlag wurde mit der Lösung des salpetersauren Ammons ausgewaschen, gelöst und die

Flüssigkeit auf das halbe Volum wie bei I. gebracht. Mit Magnesiamixtur gefällt lieferte sie 0,070 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

Hiernach ist die Anwendbarkeit einer Lösung von salpetersaurem Ammon zum Auswaschen des phosphormolybdänsauren Ammons nicht mehr zweifelhaft, will man sehr vorsichtig sein, so kann man derselben einige Procente Molybdänsäurelösung zusetzen.

Verf. bemerkt noch, dass die Niederschläge, welche in reichlich mit salpetersaurem Ammon vermischten phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten entstehen, sich von den unter gewöhnlichen Verhältnissen erhaltenen durch ein grösseres Volumen und eine etwas hellere Farbe unterscheiden.

Bei der Analyse von Kalksteinen, Eisenerzen etc. hatte der Verf. wiederholt Gelegenheit das Verhalten der Lösung von molybdänsaurem Ammon zu kieselsäurehaltigen Flüssigkeiten zu untersuchen. Nur wenn der Kieselsäuregehalt einer solchen Flüssigkeit sehr gering ist, tritt die bekannte gelbe Farbe nach Zusatz von molybdänsaurem Ammon in gewöhnlicher Temperatur nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit ein. Beim Erwärmen auf ungef. 60^0 erfolgt auch ziemlich rasch die Bildung eines Niederschlages. Bei gewöhnlicher Temperatur kann die gelbe Flüssigkeit oft wochen- und selbst monatelang stehen, ehe die Ausscheidung des Niederschlages erfolgt. Es scheint übrigens zur Entstehung des Niederschlages ein sehr geringer Kieselsäuregehalt hinzureichen.

Der Niederschlag unterscheidet sich sowohl durch seine physikalische Beschaffenheit, wie durch sein Verhalten gegen Ammon von dem phosphormolybdänsauren Ammon ganz wesentlich. Er ist nicht wie dieses ein schweres Pulver, sondern überzieht gewöhnlich die Wandungen der Gefässe als gelbe, fast krystallinisch zu nennende Haut, welche sich beim Reiben mit dem Glasstab leicht loslöst und eine blassgelbe Farbe annimmt.

In kaltem, mässig verdünntem Ammon löst er sich nicht, wie der Phosphorsäureniederschlag, fast augenblicklich, sondern ganz allmählich unter Abscheidung einiger Kieselsäureflocken. Es vergehen oft mehrere Stunden, bis die gelbe Farbe vollständig verschwunden ist. Versetzt man das ammoniakalische Filtrat sogleich mit Magnesiamixtur, so tritt anfangs nur eine Opalisirung ein, bald aber setzt sich ein voluminöser, Kieselsäure und Magnesia enthaltender flockiger Niederschlag ab. Versucht man dagegen vor dem Zusatz der Magnesiamixtur durch Salmiak die Kieselsäure abzuscheiden, so gelingt diess nur schwierig und meistens nicht ganz vollständig, wenigstens entstand zuweilen auf Zusatz von Mag-

nesiamixtur in der reichlich mit Salmiak vermischten Flüssigkeit noch ein Niederschlag, nachdem dieselbe länger als acht Tage gestanden hatte.

Verf. ist hiernach der Ansicht, dass der flockige Niederschlag, den man hin und wieder auf der phosphorsauren Ammonmagnesia antrifft, nicht selten von einem Kieselsäuregehalt des ursprünglichen Phosphor-Molybdänniederschlages, den man aus einer vermeintlich vollkommen kieselsäurefreien Flüssigkeit gefällt hatte, herrührt.

Ueber die Bestimmung von Phosphorsäure, wenn dieselbe von Eisenoxyd oder Thonerde begleitet ist. A. Adriaansz*) macht darauf aufmerksam, dass die Abscheidung der Phosphorsäure aus ihren Lösungen mit salpetersaurem Wismuthoxyd nach Chancel**) durch Thonerde, namentlich aber durch Eisenoxyd in hohem Grade beeinträchtigt werden kann, wenn dieselben in grösseren Mengen vorhanden sind.

Der Verfasser hatte schon früher***) die Methode von Chancel empfohlen. Er hatte bei der Ausführung derselben der salpetersauren Lösung, da selbst die geringsten Mengen von Salzsäure und von Schwefelsäure die vollständige Fällung des phosphorsauren Wismuthoxyds verhindern, etwas salpetersaures Silberoxyd und etwas salpetersaure Baryterde zugefügt, dann das Filtrat mit salpetersaurem Wismuthoxyd gefällt, und, falls er mit eisen- oder thonerdehaltiger Lösung arbeitete, den stets etwas Eisenoxyd und Thonerde enthaltenden Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst, das Wismuth mit Schwefelwasserstoff entfernt, den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Wärme ausgetrieben, das Eisenoxydul durch einige Tropfen Salpetersäure in Oxyd verwandelt, und endlich nach Zusatz von sehr wenig Citronensäure die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur niedergeschlagen. Dabei hatte er stets sehr gute Resultate erhalten.

Später machte er die Beobachtung, dass Lösungen, welche einen sehr grossen Ueberschuss von Eisenoxyd und Thonerde enthalten, selbst nach sehr langer Zeit, durch das Wismuthsalz gar nicht mehr gefällt werden und als er nun den Einfluss des Eisenoxyds und der Thonerde in gesonderten Versuchen untersuchte, fand er, dass in einer Flüssigkeit, welche 26.2 Gewichtstheile Phosphorsäure auf 100 Gewichtstheile Eisenoxyd enthält, erst nach Verlauf von drei Tagen eine sehr leichte Trübung bei Zusatz der Wismuthlösung entstand und dass eine noch grössere Eisenmenge

*) Archiv Néerland. Bd. 5.

**) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 205.

***) Archiv Néerland. Bd 3, p. 186.

die Bildung jedes Niederschlages verhindert. War die Menge des Eisenoxyds viel geringer als dem Verhältniss 100 : 26,6 entspricht, so liess sich die Phosphorsäure, in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen, welche K. Birnbaum und C. Chojnacki*) gemacht haben, in exacter Weise durch Wismuthlösung fällen.

Die Thonerde wirkt in weit geringerem Grade als das Eisenoxyd. Wenn etwa 2 Gewichtstheile Phosphorsäure zusammen mit 100 Gewichtstheilen Thonerde in Lösung sind, so wird die ganze Menge der Säure, wenigstens, wenn nach dem Zusatz des Wismuthsalzes die Mischung 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt wird und sodann vor dem Filtriren 24 bis 36 Stunden stehen bleibt, niedergeschlagen. Sank das Verhältniss der Phosphorsäure zu der Thonerde auf 1,1 : 100, so traten schon namhafte Verluste ein, bei einem solchen von 0,5 : 100 blieb mehr als die Hälfte der Phosphorsäure in Lösung und bei einem solchen von 0,28 : 100 erzeugte die Wismuthlösung selbst nach dreitägigem Stehen und mehrtägigem Erwärmen keinen Niederschlag mehr.

Nach diesen Erfahrungen hat der Verfasser das Chancel'sche Verfahren, namentlich um dasselbe für die Analyse von Ackererden brauchbar zu machen, in folgender Weise abgeändert. Die in passender Weise verdünnte, weniger als 100 Gewichtstheile Thonerde auf 2 Gewichtstheile Phosphorsäure enthaltende salzsaure Lösung wird mit unterschwefligsaurem Natron versetzt und, nachdem alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt worden ist, erhitzt, wobei die Thonerde und mit derselben die Phosphorsäure so vollständig niedergeschlagen wird, dass keine Spur der letzteren in Lösung bleibt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit mit ein wenig salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurer Baryterde versetzt, filtrirt, stark verdünnt, mit salpetersaurem Wismuthoxyd versetzt, 2 bis 3 Stunden im Wasserbad erhitzt, nach mehrtägigem Stehen filtrirt und in dem phosphorsauren Wismuthoxyd die Phosphorsäure mit Hülfe von Magnesiamixtur, wie oben angegeben, bestimmt. — Ist mehr Thonerde vorhanden, so versetzt der Verfasser die Lösung mit einer bekannten Menge Phosphorsäure, so dass das entsprechende Verhältniss hervorgerufen wird, und bringt jene Menge an dem gefundenen Resultat in Abzug.

Wenn die ursprüngliche salzsaure Lösung sehr eisenreich ist, so kommt es wohl vor, dass der beim Erhitzen mit unterschwefligsaurem

*) Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 203.

Natron entstehende Niederschlag etwas eisenhaltig wird. In diesem Falle wird er wieder in Salzsäure gelöst und diese Lösung noch einmal mit unterschwefligsaurem Natron behandelt etc.

Ueber die Nachweisung von Brom und Jod nebeneinander. H. Hager*) hat die Beobachtung gemacht, dass Brom aus seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff, wenn solche mit Wasser überschichtet ist, durch Jod ausgetrieben wird und dann in das Wasser übergeht, sowie dass Eisenchlorid Brommetalle, auf welche es bekanntlich an und für sich keine Einwirkung äussert, bei Gegenwart von Jodmetallen zersetzt, so dass gleichzeitig Brom und Jod frei werden und schlägt vor, diese Thatsachen für die Auffindung von Jod und Brom neben einander zu benutzen.

Wenn man eine verdünnte Bromkaliumlösung (ungef. 5 CC.) mit ungefähr 2 CC. einer Lösung von chlorsaurem Kali und 2 bis 3 CC. verdünnter Schwefelsäure versetzt, alsdann auf 60 bis 70^0 erwärmt, durch Einstellen des Reagircylinders in kaltes Wasser abkühlt, nun ungefähr 2 oder 3 CC. Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) dazu gibt und schüttelt, so findet man den am Grunde der Flüssigkeit abgeschiedenen Schwefelkohlenstoff bekanntlich durch Brom gelb gefärbt, die wässerige, vorher gelbliche Flüssigkeit dagegen entfärbt. Setzt man nun einen Tropfen Jodkaliumlösung dazu und schüttelt um, so wird die Schwefelkohlenstoffschicht violett roth, die wässerige Schicht wieder von Brom gelb, und eine aufgegossene Schicht Aether vorsichtig mit der Wasserschicht agitirt, färbt sich gelb. Setzt man auch noch mehr Schwefelkohlenstoff (oder Chloroform) dazu und schüttelt, so wird das Brom dem Wasser dennoch nicht entzogen.

Bringt man in einen Reagircylinder 1 CC. Bromwasser, 5 bis 6 CC. einer dünnen Kochsalzlösung und 2 bis 3 CC. Schwefelkohlenstoff, schüttelt dann, bis die Schwefelkohlenstoffschicht gelb, die wässerige Flüssigkeit farblos erscheint, fügt nun ein kleines Blättchen Jod hinzu und schüttelt wiederholt um bis zur Lösung des Jods, so zeigt der Schwefelkohlenstoff eine rein violette, die wässerige Flüssigkeit durch das aufgenommene Brom eine gelbe Farbe. Nur wenn die Jodmenge mehr als 100mal geringer ist als die Brommenge, lässt diess Verfahren im Stich. Bei Analysen hat man jedoch meist Fälle, in denen das Gegentheil stattfindet, indem die Jodmetalle meistens die Brommetalle überwiegen. Die

*) Pharm. Centralh. Bd. 12, p. 49.

Verdrängung des Broms durch das Jod findet um so leichter statt, wenn das Brom Gelegenheit hat, in eine wässerige Salzlösung überzutreten.

Wenn man eine sehr verdünnte Bromkaliumlösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt und mit Schwefelkohlenstoff schüttelt, so erfolgt keine Veränderung; sobald jedoch ein Tropfen Jodkaliumlösung hinzugebracht und wieder geschüttelt wird, färbt sich der Schwefelkohlenstoff violett und die wässerige Flüssigkeit enthält freies Brom gelöst, denn damit geschüttelter Aether färbt sich gelb.

Wenn man daher ungef. 5 CC. einer sehr verdünnten Brom- und Jodkaliumlösung mit 6 bis 8 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt und mischt, dann mit Schwefelkohlenstoff schüttelt, so setzt sich dieser mit violetter Farbe ab. Giesst man nun einige CC. Aether auf die genügend abgesetzte Flüssigkeitssäule und agitirt behutsam, so färbt sich der Aether gelb. (Eisenchlorid wird aus wässeriger Lösung von Aether nicht aufgenommen).

Spuren von Jodkalium im Bromkalium nach diesem Verfahren zu entdecken, hält übrigens nach dem oben Gesagten schwer.

Vor Jahren hat schon Stein ein ähnliches Verfahren für den Nachweis von Jod und Brom empfohlen, nur lässt er die Abscheidung derselben durch Chlorwasser bewirken, welches aus bekannten Gründen, ebenso wie Chlorkalklösung, weniger sicher und empfehlenswerth erscheint als Eisenchlorid. Eine Erklärung des Verhaltens beider Halogene scheint Stein damals nicht gegeben zu haben.

Ob das Eisenchlorid, wie natürlich nothwendig, von Jod und Brom völlig frei ist, lässt sich nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Ansäuren mit wenig Salzsäure nach der beschriebenen Methode leicht erforschen.

Ueber die Trennung des Cer's vom Lanthan und Didym. C. Erk*) hat das von Popp**) angegebene Verfahren der Trennung des Cers vom Lanthan und Didym — Behandeln einer cerhaltigen Didym- und Lanthanchlorürlösung mit Chlor, Versetzen mit essigsaurem Natron und Kochen zur Abscheidung des Cers als Oxydoxydul (Superoxyd) — einer Prüfung unterzogen. In eine verdünnte cerhaltige Didym- und Lanthanchlorürlösung wurde Chlor im Ueberschuss eingeleitet, so dass bestimmt alles Ceroxydul in Oxydoxydul oxydirt sein musste, die Lösung nun mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron versetzt und gekocht. Schon bei einer weit unter der Siedhitze liegenden Temperatur trübte

*) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 7, p. 100.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 131, p. 359.

sich die Lösung durch einen weissgelben, flockigen Niederschlag, welcher mit steigender Temperatur verhältnissmässig zunahm. Nachdem die Lösung einige Minuten gekocht hatte, wurde der Niederschlag auf einem Wasserbadtrichter abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat war anfangs farblos, beim Auswaschen mit heissem Wasser wurde es gelb gefärbt. Das Waschwasser wurde für sich gesammelt, und der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Oxalsäure keine Trübung mehr zeigte. Der Niederschlag hatte hierbei merklich abgenommen, war also in Lösung gegangen, und hatte dem Waschwasser die gelbe Farbe ertheilt. Schon hieraus folgte, dass der Niederschlag nicht aus reinem Ceroxydoxydulhydrat oder Superoxyd, sondern aus einem basischen essigsauren Salze bestehen musste, was weitere directe Versuche bestätigt haben. Auf Zusatz von essigsaurem Natron wurde der Niederschlag aus dem Waschwasser wieder ausgefällt, und zwar vollständig in der Siedhitze, er war also in einer Lösung des essigsauren Salzes unlöslich. Die ganze Operation wurde mit der Abänderung wiederholt, dass zum Auswaschen des Niederschlags eine verdünnte Lösung von essigsaurem Natron angewandt wurde. Der Niederschlag nahm hierbei gar nicht ab, das Filtrat war farblos und gab nochmals mit Chlor behandelt und gekocht, nur noch einen sehr geringen Niederschlag. Zum dritten Male mit Chlor behandelt und gekocht, zeigte die Lösung gar keine Trübung mehr.

Um nun die auf diese Weise erhaltenen Producte auf ihre Reinheit zu prüfen, wurde eine Probe des Cerniederschlags in Säure gelöst, durch Oxalsäure gefällt, der Niederschlag noch feucht zuerst nach der Methode von Bunsen mit der gleichen Menge Magnesia alba zusammengerieben, getrocknet, geglüht, mit sehr verdünnter Salpetersäure eine Zeit lang digerirt und abfiltrirt. Im Filtrat, welches Lanthan und Didym enthalten musste, wenn solche im Niederschlag vorhanden gewesen wären, liessen sich dieselben weder durch Oxalsäure und Ammon, noch durch eine heiss concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron (womit Lanthan- und Didymoxyd gleich dem Ceroxydul sehr schwer lösliche Doppelsalze bilden), selbst nicht einmal spurenweise nachweisen. Das berührte oxalsaure Salz gab geglüht ein hell lachsfarbenes Oxyd, ganz von dem Aussehen des Ceroxydoxyduls und war wie dieses nur in concentrirter Schwefelsäure löslich. Der Cerniederschlag konnte daher für lanthan- und didymfrei gelten. Anders verhält es sich mit der Reinheit der erhaltenen Lanthan- und Didymlösung. Als der Verfasser zur Trennung des Lanthans vom Didym überging (s. u.), fand sich, dass die geglühten Oxyde mit gelber

Farbe in Salpetersäure und in Schwefelsäure sich lösten. Diese Farbe ist weder den Lanthan- noch den Didymlösungen eigen und konnte also nur von einem Cergehalt herrühren. Vollkommen bewiesen wurde dieses durch Eingiessen einer concentrirten Lösung der schwefelsauren Salze in viel heisses Wasser, wobei sich basisches schwefelsaures Ceroxydoxydul abschied, welches letztere in oxalsaures Salz verwandelt die dem oxalsauren Ceroxydul beim Glühen eigene Zersetzungsweise und Farbe zeigte. Oxalsaures Ceroxydul unterscheidet sich nämlich von dem betreffenden Lanthan- und Didymsalz auch dadurch, dass es schon in schwacher Glühhitze mit raschem Verglimmen in Oxydoxydul übergeht, während die Lanthan- und Didymsalze darin zuerst zu kohlensauren Salzen und nur in stärkerer Hitze zu Oxyden werden. Der Grund, weshalb die besprochene Trennungsmethode nicht zu reinen Lanthan- und Didympräparaten führen kann, liegt in der leichten Reducirbarkeit des Ceroxydoxydulhydrats durch die frei werdende Essigsäure. Versetzt man z. B. eine Auflösung von schwefelsaurem Ceroxydoxydul mit essigsaurem Natron, so verschwindet die gelbe Farbe sofort durch eintretende Reduction des Oxydoxyduls zu Oxydul, oder sie wird wenigstens heller.

Der Verfasser glühte zur vollständigen Abscheidung des Ceroxyduls aus den Ceritoxyden die oxalsauren Salze, nicht wie R. Bunsen*) und Jegel**) mit Magnesia alba, weil sich die Magnesia später sehr schwer und nur durch wiederholtes Ausfällen der Lösungen unter gehörigem Salmiakzusatz entfernen lasse, sondern für sich allein, in einer flachen Platinschale in einzelnen Portionen, bei denen durch fleissiges Umrühren dafür gesorgt wurde, dass jedes Theilchen mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kam, er löste den Rückstand in mässig concentrirter Salpetersäure, entfernte die überschüssige Säure durch Eindampfen bis zur Syrupsconsistenz und goss die Flüssigkeit in viel kochendes, mit Schwefelsäure versetztes Wasser, worauf sich der grösste Theil des Cers als basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul abschied. Letzteres wurde so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Oxalsäure keine Trübung mehr gab. Das Filtrat, welches nur wenig Cer mehr enthielt, wurde wieder mit Oxalsäure ausgefällt, der Niederschlag geglüht, mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Th. Säure: 100 Th. Wasser) digerirt, das zurückbleibende Ceroxydoxydul abfiltrirt und mit der Lösung

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, p. 40.

**) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 73, p. 200.

dieselbe Procedur so lange wiederholt, bis die Oxyde beim Lösen in sehr verdünnter Salpetersäure keine Spur eines Rückstandes hinterliessen.

Zur Trennung des Lanthans vom Didym versuchte C. Erk*) die über der einfachen Bunsen'schen Lampe geglühten oxalsauren Salze — ein Gemenge von kohlensaurem Lanthanoxyd und braunem Didymoxyd — nach dem Uebergiessen mit viel Wasser durch einige Stunden lang unter öfterem Umrühren fortgesetztes Einleiten von Kohlensäure zu trennen, indem er hoffte, dass sich lösliches saures kohlensaures Lanthanoxyd bilden und das Didymoxyd zurückbleiben würde. Der Erfolg entsprach nicht der Erwartung, das Filtrat erzeugte beim Kochen zwar eine Trübung, doch zu unbedeutend, als dass sie der vorhandenen Lanthanoxydmenge hätte entsprechen können. Auch Zusatz von oxalsaurem Ammon hatte nur eine geringe Trübung zur Folge. — Der Versuch durch verdünnte schweflige Säure aus einem Gemenge von Lanthanoxyd und Didymoxyd in einer Temperatur von ungefähr 0° ersteres allein auszuziehen, zu welchem die Erfahrung von Marignac, dass bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure zuerst Lanthanoxyd in Lösung geht, Veranlassung gab, gelang ebenfalls nicht in erwünschter Weise, da stets, wenn auch verhältnissmässig wenig, Didymoxyd mit aufgelöst wurde.

Verfasser versuchte daher, da ihm die Methoden von Mosander**) und von H. Zschiesche***) ziemlich zeitraubend und umständlich vorkamen, ein Verfahren, welches sich auf die Beobachtung Hermanns †) gründet, dass durch theilweise Fällung einer Lanthan und Didym enthaltenden Flüssigkeit mit Ammon reine Präparate erhalten werden können. Es wurde eine Lösung der gemischten Oxyde durch Ammon zur Hälfte ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und mit der noch übrigen Lösung einen Tag lang unter öfterem Umrühren bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aus dem Filtrat wurde ein bedeutend helleres Oxyd erhalten, Lanthan war also als stärkere Basis vorwiegend in Lösung gegangen. Das Filtrat wurde nochmals zur Hälfte ausgefällt und, wie angegeben, behandelt. Schon nach dieser zweimaligen Behandlung wurde eine Lanthanlösung erhalten, an der man mit blossen Augen keinen röthlichen Ton mehr erkennen konnte, und die selbst vor dem Spectroskope die für Didymlösungen so äusserst charakteristischen Absorptionsstreifen nur

---

*) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 7, p. 104.

**) Poggend. Ann. Bd. 47, p. 207 u. Bd. 56, p. 504.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 107, p. 2. — Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 541.

†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 82, p. 385.

Fig. 12.

sehr schwach zeigte. Die erhaltenen Lanthanlösungen wurden immer wieder zur Hälfte ausgefällt etc. etc. Nach einer solchen viermaligen Behandlung gab eine 30 CM. lange Schicht der Lanthanlösung keine Absorptionsstreifen mehr. In gleicher Weise wurden die erhaltenen didymreichen Gemische nach vorheriger Auflösung behandelt; die Mittelglieder wurden immer wieder zusammen gegeben und für sich getrennt. Für lanthanfrei hat Verfasser eine Didymlösung betrachtet, welche, zum grössten Theil durch Ammon ausgefällt und wie oben angegeben behandelt, keine Verschiedenheit der Farbe und des Atomgewichtes der aus dem Niederschlage und aus dem Filtrat erhaltenen Oxyde ergab. Obgleich die Differenz der Atomgewichte von Lanthan und Didym (90 und 95) nur gering ist, so ist die Bestimmung desselben, in Ermangelung einer sichern Reaction auf Lanthan, wichtig für die Reinheitsbestimmung des Didyms, sofern sie nur mit gehöriger Sorgfalt ausgeführt wird. — Ueber die Resultate der Bestimmungen der Atomgewichte, welche der Verfasser erhielt, werden wir weiter unten berichten.

Ueber das Absorptionsspectrum der Didymsalzlösungen. C. Erk *) hat das Absorptionsspectrum einer ungefähr 4 CM. langen Schicht einer concentrirten Lösung von reinem salpetersaurem Didymoxyd, wie es in Fig. 12 abgebildet ist, gezeichnet. Die über der Scala befindlichen grossen Buchstaben bezeichnen die entsprechenden Frauenhofer'schen Linien, wonach 42 der Scala mit der Dlinie zusammenfällt. Je geringer der Didymgehalt der spectralanalytisch betrachteten Lösung ist, desto weniger sind die dunkeln Linien zu bemerken. Bei sehr verdünnten Lösungen sind nur die vor-

*) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 7, p. 107.

zugsweise bei der Trennung des Lanthans vom Didym in Betracht kommenden Streifen auf 45 im Gelb und auf 64 im Grün zu sehen, von welchen beiden wieder der erstere der stärkere ist. R. Bunsen u. Bahr *) haben dies Spectrum schon früher gezeichnet und auf die Scala bezogen, welche den in Poggendorff's Ann. (Bd. 119) enthaltenen Spectraltafeln und den grossen farbigen Tafeln von Lenoir zum Grunde liegt. Bei dieser Scala coincidirt die Linie D des Sonnenspectrums mit Theilstrich 50 der Scala. Reducirt man das Bunsen'sche Spectrum auf die vom Verfasser benutzte Scala, so fallen beide Spectren im Wesentlichen zusammen, nur hat Bunsen im Roth zwischen 23 und 45 noch einige schwächere Linien gezeichnet, welche Verfasser jedenfalls der geringeren Schärfe des von ihm benutzten Apparates wegen nicht bemerken konnte.

Ueber die Trennung der Yttererde von Lanthan- und Didymoxyd. C. Erk **) beobachtete, dass die bei der p. 479 beschriebenen Trennungsweise des Lanthans vom Didym erhaltenen äussersten Didymglieder als Oxyde eine wieder etwas hellere, meist rostgelbe, Farbe zeigten und auch ein niedrigeres Mischungsgewicht ergaben. Er vermuthete daher, dass denselben Yttererde beigemischt sei, welche von mehreren Forschern im Cerit gefunden worden ist und eine hellere Farbe neben einem niedrigeren Mischungsgewicht besitzt. Verfasser hatte nämlich auf letztere Erde deshalb keine Rücksicht genommen, weil er bei der ersten Darstellung der Ceritoxyde trotz der Trennung mit schwefelsaurem Natron, wie solche von Berzelius ***) bei Gegenwart von Yttererde vorgeschrieben ist, die letztere nicht gefunden hatte. Nach den oben erwähnten Resultaten wurden die äussersten Didymglieder in Salpetersäure gelöst, das Didymoxyd durch schwefelsaures Natron als Doppelsalz ausgefällt und auf diese Weise ein bedeutend helleres rostgelbes Oxyd aus dem Filtrate erhalten. Die aus verschiedenen Didymoxydmengen durch Wiederholung der Ausfällung mit schwefelsaurem Natron erhaltenen Oxydmengen wurden gleichfalls zur möglichsten Entfernung des Didymoxyds wiederholt mit schwefelsaurem Natron behandelt und gaben schliesslich ein hellgelbes Oxyd, ungefähr von der Farbe des Ceroxydoxyduls. Dieses Oxyd wurde in schwefelsaures Salz verwandelt und mit Hülfe desselben das Atomgewicht bestimmt (nach der unten unter Abschnitt V. »Atomgewichte der

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, p. 1.

**) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 7, p. 107.

***) Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. 2, p. 173.

Elemente» beschriebenen Methode). Verfasser fand nach der Formel $Y_2\Theta$ dasselbe = 40,11. Die von der analysirten Probe zurückgebliebene Oxydmenge wurde nochmals mit schwefelsaurem Natron behandelt, das so gereinigte Oxyd in Salzsäure gelöst, durch Oxalsäure gefällt, das oxalsaure Salz gut ausgewaschen und zu einer Atomgewichtsbestimmung nach dem Trocknen bei 100⁰ im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt, wobei die Verbrennungsprodukte mittels Chlorcalciums und Kalilauge aufgefangen wurden. Hierbei ergab sich das Atomgewicht zu 36,22. (Bahr und Bunsen *) fanden das Atomgewicht des Yttriums = 30,85, — Delafontaine**) zu 32 und Popp***) = 34.) Die vom Verfasser erhaltene Ytterérde war aber, wie die spectroscopische Untersuchung zeigte, noch didymhaltig, woher der grössere Werth des Atomgewichtes sich erklärt; sie stellte ein zartes, hellgelbes Pulver dar; ihr oxalsaures Salz verglimmte beim Glühen rasch und ähnlich wie das oxalsaure Ceroxydul zu Oxyd.

Zur Trennung der Ceritoxyde von der Yttererde schlägt der Verfasser folgenden Weg vor: Nachdem alles Cer, sowie der grösste Theil des Lanthans nach den p. 477 beschriebenen Trennungsmethoden entfernt worden ist, werden die Didymoxyde in Salpetersäure gelöst und mit einer nicht zu concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron gekocht. Alle Ceritoxyde bilden nämlich mit letzterem Salz sehr schwer lösliche Doppelsalze, während das mit Yttererde viel leichter löslich ist. Sowohl die in Lösung gebliebenen Oxyde als auch das als Doppelsalz ausgefällte Didymoxyd werden wiederholt mit schwefelsaurem Natron behandelt und auf diese Weise wird einerseits Didymoxyd, andererseits Yttererde erhalten. Die Yttererde findet sich, nachdem Lanthan von Didym getrennt ist, nur bei den Didymgliedern und zwar in relativ grösserer Menge bei den äussersten Didymgliedern vor, was ihre geringere Affinität beweist und ganz und gar den Angaben von Popp, dass eine Trennung der Ceritoxyde von der Yttererde mittels kohlensaurer Baryterde möglich sei, widerspricht. Verfasser fand, dass bei letzterm Verfahren die in Lösung bleibenden Oxyde ganz die nämliche Zusammensetzung haben wie der Niederschlag. Auch das Absorptionsspectrum, welches Popp den Yttererdelösungen zuschreibt, konnte Verfasser nie, so wenig wie Bunsen und Bahr,

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, p. 1.
**) Ebendaselbst Bd. 134, p. 99.
***) Ebendaselbst Bd. 131, p. 179.

beobachten. Des Verfassers Yttererdelösungen zeigten nur noch die charakteristischsten Absorptionsstreifen des Didyms.

Zur Bestimmung der Molybdänsäure. Nach T. M. Chatard*) soll die Molybdänsäure am besten als molybdänsaures Bleioxyd gewogen werden. Man löst das molybdänsaure Salz in Wasser, fällt kochend mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und wäscht zuerst mit reinem Wasser und nachher mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammon. Der erhaltene weisse, krystallinische Niederschlag wird geglüht und gewogen. Die erhaltenen Resultate sollen vollständig befriedigend sein.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Reaction auf freie Phenolhydroxyle. Die Reaction, welche H. Schiff**) zur Diagnose von Phenolhydroxylen in aromatischen, stickstofffreien Verbindungen vorschlägt, ist die bekannte mit Eisensalzen. Eine möglichst wenig freie Salzsäure enthaltende Eisenchloridlösung gibt bekanntlich mit den Gerbsäuren, mit Phenol, mit Salicylverbindungen etc. blaue, violette oder grüne Färbungen. Ueberblickt man eine grössere Reihe von eisenfärbenden aromatischen Verbindungen, und von solchen, die sich mit Eisenchlorid nicht färben, so findet man, dass man auf Grundlage der heute üblichen Formeln Ursache hat in den eisenfärbenden Verbindungen freie Phenolhydroxyle anzunehmen, während in den nicht färbenden solche Hydroxyle entweder nicht vorhanden sind oder der Wasserstoff derselben durch andere Gruppen vertreten ist.

So erhält man violette Färbung mit Phenol, Salicylsäure, Kreosotinsäure, Salicylaldehyd, Gaultheriaöl, Saligenin, Phenylschwefelsäure etc.

Blaue Färbung geben: Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, viele Gerbsäurederivate, Arbutin.

Grüne Färbung erhält man mit vielen Gerbstoffen, mit Aesculetin, Paraaesculetin.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4, p. 280.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 164.

Rothe und rothviolette Färbung tritt ein mit Phloridzin, Phloretin, Nitrosalicylsäure, Tyrosin und einigen anderen.

Keine Färbung dagegen geben: Pikrinsäure, Dinitrohydrochinon, Dimethylsalicylat, Amygdalin, Salicin, Helicin, Diarbutin, Acetylgallussäure, Mandelsäure, die Acetyl- und Benzoylderivate der sämmtlichen vorstehenden Glycoside, Aethylsalicylol etc. etc.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich nun:

1) Die mit Eisenchlorid sich färbenden aromatischen, stickstofffreien Verbindungen enthalten nach unseren heutigen Formeln freie Phenolhydroxyle.

2) Ist der Wasserstoff der Hydroxyle durch andere Gruppen ersetzt, so verschwindet die Reaction. Man vergleiche z. B. Saligenin mit Glycosaligenin (Salicin), Salicylol mit Aethylsalicylol, Aesculetin, Phloridzin und Arbutin mit ihren gesättigten Acetylderivaten, Gallussäure mit Triacetylgallussäure etc. etc.

3) Nitroderivate geben die Reaction gar nicht oder im verminderten Grade. Nitrosalicylsäure gibt nur noch eine rothe Färbung; Nitrohydrochinon und Pikrinsäure reagiren nicht mehr. Dieses Verhaltens der Nitrokörper wegen, beschränkt Schiff die Reaction auf stickstofflose aromatische Stoffe.

4) Die Intensität der Färbung scheint mit der Anzahl freier Hydroxyle in Zusammenhang zu stehen. Die vorstehenden violett färbenden Körper enthalten nur ein Hydroxyl, während die tief blauviolett und fast schwarz färbenden Körper mehrere Hydroxyle enthalten. Auch bei den grün färbenden scheint ähnliches der Fall zu sein.

Einige Beispiele mögen zeigen, wie diese Reaction geeignet ist, Aufschlüsse über die Constitution aromatischer Verbindungen zu geben. Die Phenylschwefelsäure hat man bekanntlich nach den Formeln:

$$SH(C_6H_5)O_4 \text{ und } C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO_2 . OH \end{array} \right.$$

betrachten wollen. Für die letztere Formel spräche die Eisenreaction der Säure und ihrer monometallischen Salze.

Die Eisenreaction des Gaultheriaöls spricht zu Gunsten der Formel $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO_2 . CH_3 \end{array} \right.$ gegenüber $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O . CH_3 \\ CO_2 H \end{array} \right.$ und die erstere wird noch bestätigt dadurch, dass Dimethylsalicylat keine Eisenreaction mehr gibt.

In gleicher Weise bespricht Schiff die Formeln des Arbutins, Diarbutins, Saligenins, Aesculetins und Aesculins etc.

Im Allgemeinen ist bei Anstellung der Eisenreaction zu beachten, dass dieselbe besser mit verdünnten Lösungen von Substanz und Eisenchlorid beurtheilt wird. Die Lösungen dürfen nicht zu sauer und in jedem Falle nicht alkalisch sein. Alkalische Lösungen geben öfters die Reaction nicht, wo sie mit wässerigen eintritt; man wird also die Substanz wenn möglich in verdünnter wässeriger Lösung anwenden. Es wäre sehr zu wünschen, dass recht viele aromatische Verbindungen auf ihr Verhalten zu Eisenchlorid geprüft und namentlich abweichende Befunde veröffentlicht würden. Nur in dieser Weise kann entschieden werden, in welchen Grenzen die angegebene Reaction auf freie Phenolhydroxyle Gültigkeit hat und ob etwa die verschieden sich färbenden Substanzen unter sich etwas Gemeinschaftliches in der Zusammensetzung zeigen.

Verfälschung der rothen Anilinfarben, Fuchsin, Rubin etc. Joly*) hat gefunden, dass viele rothe Anilinfarben mit bedeutenden Mengen Zucker verfälscht vorkommen. Analysen haben den Beweis geliefert, dass genannte Farbstoffe bis zu 50 Proc. Zucker enthielten. Das beste Verfahren zur Entdeckung des Zuckers besteht darin, dass man eine Probe des verdächtigen Pigments mit absolutem Alkohol und Aether behandelt. Der Alkohol löst die Farbstoffe auf und lässt den Zucker ungelöst zurück.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Jod-, Chlor- und Brombestimmung nach Carius. Tollens*) macht darauf aufmerksam, dass bei Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod nach Carius Methode die Substanzkügelchen, wenn sie nach dem Erhitzen mitgewogen werden, nur von böhmischem Glase sein dürfen, indem solche aus gewöhnlichem Glase beim Erhitzen mit Salpetersäure nicht unbeträchtlich an Gewicht verlieren.

Um dieses Verhalten näher zu prüfen, zerschellte und erhitzte der Verf. leere Kügelchen im Rohre aus böhmischem Glase mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und bestimmte, ob Gewichtsverlust stattgefunden hatte.

A. Röhrchen aus gewöhnlichem leichtflüssigem Glase:

1) Ein Röhrchen von 0,7845 Grm. gab 1 Tag auf 160° erhitzt 0,7774 Grm. Splitter; also Verlust 0,0071 Grm.

*) Polytechn. Notizblatt. 1871. p. 222.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 95.

2) Röhrchen von 0,305 Grm. Gewicht, 6 Stunden auf gegen 240° erhitzt, gab 0,276 Grm. Splitter; also Verlust 0,029 Grm.

B. Röhrchen aus böhmischem Glase:

3) Röhrchen von 0,2414 Grm. Gewicht gab 1 Tag auf 160° erhitzt 0,2425 Grm. Splitter.

4) Röhrchen von 0,5018 Grm. Gewicht gab 6 Stunden auf gegen 240° erhitzt 0,5008 Grm. Splitter; Verlust also 0,001.

Beim Verdampfen der Säure vom Erhitzen der Röhrchen aus gewöhnlichem Glase blieb in der Platinschale ein Natron-Kali mit Spuren von Kalk und Kieselsäure enthaltender, nach dem Glühen alkalisch reagirender Rückstand.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur quantitativen Spectralanalyse. Zu der im vorigen Heft d. Zeitschrift p. 351 mitgetheilten Notiz zur quantitativen Spectralanalyse macht Vierordt*), um etwaigen Missverständnissen zu begegnen, noch auf folgenden Punkt aufmerksam. Das Verhältniss zwischen Concentration (C) der Lösung und deren Lichtextinctionscoefficienten (E) bleibt blos innerhalb einer gewissen Breite der Concentrationsvariationen constant. Will man bei der quantitativen spectralanalytischen Bestimmung eines Farbstoffs auf die Untersuchung dieses Verhältnisses $\left(\frac{C}{E}\right)$ für etwa 4—6 weit auseinanderliegende Concentrationen nicht eingehen, so kann man sich einfach darauf beschränken, dass man den Werth $\left(\frac{C}{E}\right)$ für eine einzige, stark verdünnte Lösung des Farbstoffs (a Probelösung) bestimmt. Man hat dann jedwede Lösung dieses Farbstoffs von unbekannter Concentration derartig zu verdünnen, dass ihre Lichtabsorption in einem bestimmten Spectralbezirke der Lichtabsorption der Probelösung mehr oder weniger nahe steht. Nunmehr ist der Absorptionscoefficient (A) der Probelösung vollkommen gleich dem Absorptionscoefficienten der zu untersuchenden Lösung und die Formel $C = A \cdot E$ gilt zur Berechnung des unbekannten Werthes C in aller Strenge.

Ueber die Anwendung des unterbromigsauren Natrons als Reagens. Zur Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron bedient

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. 4, p. 510.

sich Hüfner*), anstatt des Knop'schen Azotometers, des abgebildeten Apparats.

Fig. 13.

Ein etwa 100 CC. fassendes bauchiges Gefäss c steht vermittelst eines mässig weiten Halses (von 1,5 Cm. Durchmesser) mit einem kleineren, höchstens 10—12 CC. haltenden Gefässchen a in solider Verbindung. Zwischen den beiden ist bei b ein luftdicht schliessender Glashahn eingeschaltet, dessen Bohrung nicht unter 7—8 Mm. weit sein darf. Das obere verjüngte Ende d des grösseren Gefässes umschliesst, durch einen Kautschukring hinlänglich gedichtet, den Hals einer in ihrem oberen Viertel abgesprengten 1 Dm. weiten Spiritusflasche in der Weise, dass dadurch eine Schale k von 4—5 Cm. Tiefe gebildet wird, aus deren Mitte jenes verjüngte Stück ungefähr 1 Cm. hoch hervorsteht. Das letztere ragt zugleich in die Oeffnung des darüber stehenden Messrohrs e hinein, welches etwa 30 Cm. lang und 2 Cm. weit, in $^1/_5$ CC. getheilt und genau calibrirt ist. Für die Befestigung des ganzen Apparats sorgen die Halterarme f eines eisernen Stativs, deren unterer das Gefäss c unmittelbar oberhalb des Hahnes b, deren oberer die Messglocke e in der Mitte umfasst und in sicherer Lage hält.

Die Harnstoffbestimmung mit diesem Apparat wird nun in folgender Weise ausgeführt. Mit Hülfe eines langhalsigen Trichters füllt man zunächst das Gefäss a sammt Hahnbohrung mit der Lösung des Harnstoffs und schliesst hierauf den Hahn. Sodann giesst man in das grössere Gefäss c bis an den Rand eine Mischung aus gleichen Theilen Lauge und destillirtem Wasser und in die Schale k eine 2 C. hohe Schicht einer als Sperrflüssigkeit dienenden gesättigten Lösung von Kochsalz. Während dem entwickeln sich aus c nur wenige Luftblasen. Sind sie verschwunden, so stülpt man über d die mit Wasser gefüllte Messröhre e und wenn diese befestigt ist, sind alle Vorbereitungen beendigt. Jetzt dreht man mit einem Mal den Hahn b vollständig auf und bringt so die auf einander wirkenden Flüssigkeiten in plötzliche Berührung. Vermöge ihres höheren spec. Gew. sinkt die Lauge schnell nach unten, mischt sich mit der Harnstofflösung und bewirkt die Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung. Vom Zeitpunkte der Füllung des Gläschens a bis zum Ende

**) Journ. f. prakt. Chem. Neue F. Bd. 3, p. 1.

der raschen Gasentwicklung verstreichen, sobald die Lauge möglichst frisch und concentrirt ist und ihre erste Berührung und Mischung mit der Harnstofflösung hinreichend schnell und vollkommen war, kaum mehr als 2—3 Minuten. Nach dieser Frist ist die Entwicklung der Hauptsache nach gewöhnlich beendet. Will man sich mit weniger genauen Resultaten begnügen, so kann man den Versuch schon nach 5 Minuten abbrechen. Man nimmt das Eudiometer vorsichtig aus der Wanne und misst den Stickstoff über Wasser wie bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung. Die Resultate sind befriedigend, wie folgende Analysen zeigen. Gehalt der Harnstofflösung 0,358 Grm. Die Lauge war frisch und erst am Abend vorher nach der Knop'schen Vorschrift bereitet.

Angewandtes Volum der Harnstofflösung	10,34	=	a
Abgelesenes Gasvolumen (aus der Calibrirtabelle) . . .	14,50	=	v
Barometerstand	743,0	=	b
Temperatur während der Messung	20,0	=	t
Tension des Wasserdampfs bei dieser Temperatur . . .	17,39	=	b'

Mit folgender Formel

$$p = \frac{100\ v\ (b - b')}{760.\ 370\ a\ (1 + 0{,}00366\ t^0)}$$

berechnet sich dann, da 1 Grm. Harnstoff 370 CC. Stickstoff von 0° C. und 760 MM. Druck liefert

$$p = 0{,}3372.$$

In einem zweiten Versuch wurden 0,3343 gefunden anstatt 0,358.

Füllt man das erhaltene Stickgas nach den Regeln der gasometrischen Methoden schliesslich in ein Quecksilbereudiometer über, so bekommt man bei dieser Harnstoffbestimmung die ganze Genauigkeit einer gasometrischen Analyse, denn das Ablesen des entwickelten Gases geschieht nun über Quecksilber. Das erhaltene Gas kann ferner analysirt werden und somit ist es auch erlaubt, die Reaction durch gelindes Erwärmen des Kugelapparates vollständig zu beenden.

Folgende Versuche wurden mit der gleichen Harnstofflösung ausgeführt. Nachdem die Hauptentwickelung vorüber war, wurde die Kugel des Apparates allmählich bis über den Hahn in ein Becherglas eingesenkt, in welchem sich Wasser von 60—70° C. befand. Nach etwa ½ stündigem Stehen, während dessen das Wasser nur einmal durch warmes ersetzt worden, wurde die in diesem Falle mit einem Hahn versehene Messglocke abgenommen, zur möglichsten Entfernung der Lauge in einen

grossen Cylinder mit Wasser gebracht und endlich das Gas in ein Eudiometer übergefüllt.

11,15 CC. der obigen Harnstofflösung lieferten 15,19 CC. Gas, bestehend aus 0,75 CC. O und 14,44 CC. N, — das zweite Mal 15,23 CC. Gas, bestehend aus 0,73 CC. O und 14,50 CC. N. Daraus berechnet sich 0,3497 und 0,3511 Grm. Harnstoff anstatt 0,3578 Grm.

In gleicher Weise untersuchte Hüfner auch das Gas, welches die Lauge allein beim Erwärmen entwickelte. Aus 100 CC. Lauge hatten sich nach 5 stündigem Erwärmen auf 80—90° C. ungefähr 16 CC. Sauerstoff entwickelt, welchem nur 0,5 Proc. N beigemischt waren. Von Seiten der erwärmten Lauge droht also dem aufgefangenen N keine andere als nur eine Verunreinigung mit O.

Soll die Methode auf Harn angewandt werden, so verdünnt man denselben auf das 3—4 fache seines Volums und verfährt genau wie oben angegeben. Zwei Bestimmungen mit demselben Harn ausgeführt, der genau auf das 4 fache verdünnt worden, ergaben 2,008 und 2,0037 Proc. Harnstoff.

Etwaige Fehler der Methode sind zumeist in der Natur des Reagens selber begründet. So bildet sich beim Eingiessen von Brom in Aetznatronlauge ausser Bromnatrium nicht allein unterbromige Säure, sondern zugleich auch Bromsäure und vielleicht bromige Säure. Ueber die Mengenverhältnisse der einzelnen lässt sich ohne weiteres nichts sagen, auch hat man die Bedingungen nicht völlig in der Gewalt, welche bald eine Mehrbildung der einen, bald eine solche der anderen Säure begünstigen. Ein Mehr der höher oxydirten Säuren kann aber recht wohl die Wirkung der niedrigsten Oxydationsstufe beeinträchtigen. Bromige Säure kann vielleicht gar mit dem Harnstoff eine Verbindung bilden und so einen Theil derselben der Einwirkung der unterbromigen Säure entziehen. Hüfner erinnert hier an die Beobachtungen von Schiel*), welcher den Harnstoff mit chloriger Säure eine krystallinische Verbindung bilden sah. Befolgt man jedoch bei der Bereitung der Lauge genau die von Knop angegebene Vorschrift und verwendet dieselbe stets in frisch bereitetem Zustande oder nachdem sie höchstens eine Nacht gestanden hat, so erhält man jederzeit ein Reagens von ausreichender Wirkung.

Die Einrichtung des Apparates kann nur dann einen wesentlichen Fehler bedingen, wenn die Bohrung des Hahns nicht von genügender

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 112, p. 73—80.

Weite ist. Hüfner hat sich durch vielfache Versuche überzeugt, dass die Zersetzung des Harnstoffs in kürzester Zeit um so vollständiger geschieht, je grössere Mengen der auf einander wirkenden Molecüle sogleich mit einem Schlage in Wechselwirkung treten. Ist daher die Hahnbohrung zu eng, um eine rasche Mischung zu gestatten, so zieht sich die Reaction in gleichmässiger Stärke mehrere Stunden lang hin, ohne selbst dann, wenn die Zersetzung beendet scheint, ein befriedigendes Resultat zu liefern. — Ohne Anwendung von Wärme können die Resultate dieser Harnstoffbestimmung bis zu $^2/_{10}$ Proc. zu niedrig ausfallen. Eine Untersuchung darüber, ob nicht das Vermögen der Lauge noch aus anderen stickstoffhaltigen Körpern als aus Harnstoff den N auszutreiben, den Werth der mit Harn ausgeführten Bestimmungen gefährden könne, hat ergeben, dass von dieser Seite durchaus kein Fehler zu befürchten ist. Harnsäure z. B. und Kreatin gaben nicht sämmtlichen N aus, und da ausserdem ihre Gesammtmenge im Harn durchschnittlich 30 fach kleiner ist als die Menge des Harnstoffs, so ist die Quantität des von ihnen gelieferten N noch nicht einmal im Stande, das normale Deficit vom Harnstoff zu compensiren.

Zur Prüfung von Glycose enthaltendem Zucker. C. Haughton Gill*) hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man Zuckerlösungen, welche Invertzucker enthalten, vor der optischen Probe mit Bleiessig entfärbt, dieses Reagens derartig auf die Ablenkung der Polarisationsebene influirt, dass die so erhaltenen Resultate vollständig werthlos sind. Weitere Untersuchungen zeigten, dass das basisch essigsaure Blei nicht das optische Verhalten der Dextrose, wohl aber das der Levulose ändert und zwar in der Art, dass es scheint, als ob die ganze Menge der Levulose in Dextrose übergegangen wäre. Die Aenderung ist jedoch nicht bleibend, denn wenn man das Blei aus der Lösung wieder entfernt oder die Flüssigkeit einfach ansäuert, so erlangt sie ihr früheres Ablenkungsvermögen wieder. Die genannte Veränderung wird jedoch nicht allein durch die alkalische Reaction des Bleisalzes bewirkt, denn schwache Natronlauge oder Ammon bewirken keine Veränderung der Drehung, solange als sie nicht zerstörend auf den Zucker einwirken.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich hier eine lösliche Bleiverbindung der Levulose bildet, die die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. Zur Entfernung des Bleis und um die Flüssigkeit sauer zu

*) Chem. Soc. J. Bd. 9, p. 85.

machen empfiehlt der Verf. die Anwendung einer starken Lösung von schwefliger Säure, die in der Kälte selbst nach 24stündigem Stehen keinen Einfluss auf den in Lösung befindlichen Rohrzucker ausübt und ausserdem den Vortheil besitzt, dass sie die Flüssigkeit stark bleicht. Auch die Zuckerbestimmung von Fehling soll nach dem Verf. ungenau werden, wenn Bleiessig zum Entfärben der Zuckerlösung angewandt wurde, da alsdann ausser dem Kupfer auch Blei reducirt werde.

Methode zum Trocknen zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Führt man das Trocknen zuckerhaltiger Flüssigkeiten nach Stammer so aus, dass man die Flüssigkeit in einem Strome trockner Luft erwärmt, so erhält man oft eine glasige Masse, die noch einige Procente Wasser enthält, welche sich nur sehr schwer austreiben lassen. Serrurier*) empfiehlt daher die zu trocknende Flüssigkeit mit $^1/_2$ Vol. Alkohol zu versetzen, beim Trocknen erhält man so eine poröse Masse, welche schnell constantes Gewicht annimmt.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Technische Bestimmung des Bleies in Erzen und metallurgischen Fabrikaten. A. Mascazzini**) wendet für diesen Zweck dasselbe Princip an wie F. H. Storer***), nämlich die Reduction, welche metallisches Zink bei Contact mit verdünnter Salzsäure auf Bleioxyd und Bleioxydsalze ausübt. Das reducirte Blei wird mit einem reducirend wirkenden Flussmittel zusammen geschmolzen und, nach der Reinigung von der Schlacke, gewogen. Bei dem Probiren einer schwefelhaltigen Bleiverbin-

*) Chem. Centralblatt, 1871, p. 427.

**) Annali di chim. appl. alla Medic. Octob. 1867.

***) Chem. News. Bd. 21, p. 137. — Diese Zeitschr. Bd. 9, p. 514.

dung ist es nothwendig, dieselbe erst in schwefelsaures Bleioxyd überzuführen *), welcher Zweck nach dem Verfasser am bequemsten durch Calcination mit schwefelsaurem Ammon erreicht wird. In diesem Falle verfährt er folgendermaassen: 1 Theil der sehr fein gepulverten Substanz wird mit 2 Theilen trocknen schwefelsauren Ammons innig gemengt und in einem geräumigen Porcellantiegel, der mit einer Schale bedeckt ist, zuerst schwächer, zuletzt, wenn das Aufblähen nachgelassen hat, bis zur Rothgluth erhitzt, und letztere Temperatur so lange unterhalten, als noch Dämpfe von HO, SO_3 entweichen. Um den, in Folge des Spritzens, welches nicht vollständig zu vermeiden ist, entstehenden Verlust möglichst unschädlich zu machen, operirt der Verfasser mit 25 Grm. Probe-Substanz.

Die erkaltete Masse wird mit Wasser in einen Kolben gebracht, dann mit der nöthigen Menge gepulvertem metallischem Zink sehr innig durch Umrühren gemischt, und mit wenig verdünnter Salzsäure angesäuert. Der Zusatz von kleinen Quantitäten dieser letzteren, unter gleichzeitigem öfteren Umrühren, ist so lange fortzusetzen, als sich noch Wasserstoff entwickelt. Bezüglich der Menge des anzuwendenden Zinks, kann zwar eine allgemein gültige Angabe im Voraus nicht gemacht werden, doch kann man sich von der Thatsache leiten lassen, dass für 1 Theil reinen Bleiglanz 2 Theile Zink hinreichen, vorausgesetzt, dass Zink und Probe fein gepulvert und innig gemengt waren. Zink und Salzsäure müssen möglichst rein sein. Im Falle es nicht möglich ist, das reducirte Blei sogleich zu waschen und zu sammeln, empfiehlt es sich eine Zinkstange in den Kolben zu stecken.

Das Auswaschen geschieht nach vollendetem Reductionsprocess zuerst durch Decantation, dann in der Weise, dass der Bleischwamm mittelst eines Spatels zu einem festen Kuchen zusammengedrückt wird, welcher mit Wasser, dem man einen Tropfen Schwefelsäure zusetzen kann, nun vollständig ausgewaschen wird. Das Blei wird nun noch feucht in einen Tiegel gebracht, getrocknet und mit der $1^1/_2$—2fachen Menge einer Mischung von 13 Th. KaO, CO_2, 10 Th. NaO, CO_2, 5 Th. geschmolzenem Borax und 5 Th. Stärke gemengt und geschmolzen bis die Salzdecke ruhig geschmolzen erscheint und der Regulus sich gut vereinigt hat.

Dieselbe Methode kann nach dem Verfasser angewendet werden zur Bestimmung des Bleies und daher auch des Silbers in Bleiweiss, in der

*) Nach Storer ist dies nicht nothwendig, wenn der Bleiglanz kein anderes schweres Metall enthält. S. a. a. O.

Mennige, in Silberglätte, ferner zum Probiren der Mineralien, die reich an Gold und Silber sind, und unter Anwendung einiger (nicht angegebenen) Modificationen in der Auswahl der Schmelzzusätze, zur Bestimmung des Antimons, des Zinns und auch des Kupfers. Sollte in den auf Gold und Silber zu prüfenden Erzen nicht eine genügende Menge Blei schon enthalten sein, so ist eine gewisse Menge Bleioxyd oder Bleisalz zuzusetzen.

Zu den Gold- und Silberproben. Für Laboratorien, in denen continuirlich Goldproben ausgeführt zu werden pflegen, wird ein von Johnson, Matthey & Comp. *) in London beschriebener Apparat sehr zweckmässig sein.

Der Apparat ist Taf. IV, Fig. 7 bis 13 abgebildet. 16 bis 100 Stück mit Nummern versehene Platinröhrchen K nehmen die Goldsilberöllchen auf, werden in ein Gestell von Platina B nebeneinander gebracht und damit unter Anwendung des Platinhalters H in die mit Salpetersäure versehene erste Platinpfanne A eingesetzt. Die beim Auflösen gebildeten Gase und Dämpfe durchstreichen den Porcellancondensator C, in welchem sich ein Theil der Salpetersäure verdichtet, während die nicht condensirten Gase durch a in den Schornstein entweichen. Das zweite Kochen mit stärkerer Säure geschieht in der Platinpfanne A′, das dritte wieder in A. Die durch Gasbrenner erhitzten Pfannen stehen in einem Schieferkasten D mit Porcellanstützen. Das Ausglühen der Röllchen geschieht auf dem mit Platin belegten Gestellhalter E. Die Platinglühmuffel F passt in eine Thonmuffel. G ist ein Waschgefäss von Porcellan.

Die Vortheile, welche der Apparat bieten soll, bestehen nach den Verfassern in der grossen Reinlichkeit und Bequemlichkeit der Arbeit, in 50 Proc. Ersparniss an Säure und 75 Proc. an Arbeit, Zeit, Brennmaterial und dem nöthigen Raum, sowie auch in Ersparniss an Reparaturkosten, an Arbeitslohn, endlich aber in der Garantie, welche er für die absolute Genauigkeit der Resultate darbietet. — Obgleich der Apparat an und für sich etwas kostspielig ist, so werden doch bei seiner Unzerbrechlichkeit und sehr geringen Zerstörbarkeit und bei dem Umstande, dass er stets noch als altes Material einen grossen Theil seines Werthes behält, Verluste durch fortwährende Ausgaben für Reparaturen und Erneuerungen, welche bei dem bisher üblichen Glasapparate nothwendig sind, vollständig vermieden. Die ganze Operation kann unter Aufsicht eines

---

*) Berg- und Hüttenmänn. Ztg. durch Polyt. Centralbl. 1870, p. 1563. — Der Apparat ist auch von H. Rössler in Frankfurt a. M. zu beziehen.

einzigen Probirers ausgeführt werden, und es ist keine Möglichkeit vorhanden, dass Irrthümer durch Versetzen oder Verwechseln von Probirröllchen während des Probirens vorkommen können. Den Beweis hierfür finden die Verfasser unter anderm auch in der Thatsache, dass der Apparat in ihrem Probirlaboratorium für die Bank von England und für Königliche Münzproben 6 Jahre lang in Gebrauch gewesen sei und häufig an einem Tage zu 300 Proben gedient habe, ohne dass eine einzige Ungenauigkeit vorgekommen wäre, sowie dass in den Goldschmiedehallen ein ähnlicher Apparat ohne Irrthum und ohne die Nothwendigkeit einer einzigen Wiederholung zu mehr als 200,000 Goldproben gedient habe.

In ziemlich ähnlicher Weise, und ohne Anwendung eines so vollständig hergerichteten Apparates verfährt Tookey*). Derselbe verschliesst ein conisch gestaltetes Platinrohr an seinem engern Ende mit einer siebähnlich durchlöcherten Platte und versieht das weitere Ende mit einem Rande, so dass es von einer mit kreisförmigen Löchern versehenen Porcellanplatte getragen werden kann. Solcher Röhren werden mehrere gleichzeitig benutzt. Jedes Rohr und jede Oeffnung der Platte ist mit einer Nummer versehen, so dass jede Probe nach der Operation erkannt werden kann. Die ganze Anordnung wird, nachdem die einzelnen Röhrchen beschickt sind, in ein Gefäss getaucht, welches Salpetersäure von der geeigneten Stärke enthält, die nöthige Zeit in der Siedhitze behandelt etc. etc.

Um bei der Silberprobe an Zeit zu gewinnen, ersetzt Tookey das sonst erforderliche Ausplatten und Abbürsten der Silberkönige durch eine Behandlung mit Salzsäure. Er legt die Silberkönige in perforirte Vertiefungen, welche in eine Platinplatte eingetrieben sind, befestigt jeden Regulus mittels eines Griffes von Platindraht, taucht die Platinplatte in reine Salzsäure und erhitzt so lange, bis alle den Silberkönigen anhaftende Knochenasche aufgelöst worden ist. Hierauf nimmt er die Platinplatte aus der Salzsäure heraus, wäscht sie nebst den Silberkönigen sorgfältig ab und trocknet sie. Die Vertiefungen der Platte sind den in der Muffel stehenden Kapellen entsprechend numerirt.

J. M. Merrick**) schmelzt Bleikönige, welche für die Kupellation zu gross sind, mit Salpeter und empfiehlt dies Verfahren, welches übrigens einige Uebung verlangt, als ein sehr werthvolles Hülfsmittel für die jetzt üblichen Methoden. Verfasser bringt den zum Kupelliren zu grossen

*) Chem. News. Bd. 21, p. 246.

**) American Chemist. Bd. 1, p. 350.

— vielleicht 100 bis 180 Grm. wiegenden — Bleikönig in einen ziemlich geräumigen hessischen Tiegel in der Rothglühhitze in guten Fluss, fügt eine Kalisalpetermenge hinzu, welche etwa halb so viel wiegt als das Blei, steigert die Hitze, bis der Tiegel bis zum Rande weiss glühend ist, rührt dessen Inhalt mit einem spitzen Eisenstabe um, nimmt ihn aus dem Feuer — bevor er vom Bleioxyd durchgefressen ist — lässt ihn erkalten und zerschlägt ihn. Nöthigenfalls muss diese Verschlackung zwei- oder dreimal wiederholt werden. Die einzige zu beachtende Vorsicht besteht in der Sorgfalt für Hervorbringung einer vollen Weissgluth und zeitige Entfernung des Tiegels aus dem Feuer, bevor er Schaden leidet. — Dieses Verfahren lässt sich selbstverständlicher Weise noch einen Schritt weiter treiben, so dass man zuletzt einen reinen Goldkönig erhält, und in der That soll nach dem Verfasser die Goldprobe in letzterer Weise ohne alle Kupellation hin und wieder im Gebrauche sein.

T. M. Blossom *) macht übrigens, wohl mit Recht, darauf aufmerksam, dass Bleikönige von 100 bis 180 Grm. bei gut ausgeführten Proben kaum erhalten werden dürften und dass die Behandlung in der Muffel nach dem gewöhnlichen Verfahren rascher zum Ziele führen möchte als Merrick's Methode.

Zur Nachweisung kleiner Mengen Schwefels im Leuchtgase streicht V. Wartha**) mit einer an einem feinen Platindrahte befestigten Perle von Soda an den Rändern der Flamme her und senkt dieselbe sodann in die leuchtende Flamme, wodurch das vorher gebildete schwefelsaure und schwefligsaure Natron zu Schwefelnatrium reducirt werden. Wird nun die Perle auf einem Porcellanteller zerdrückt und eine Lösung von Nitroprussidnatrium darauf getröpfelt, so gibt sich die kleinste Spur Schwefel zu erkennen. Die Reaction soll 50mal so empfindlich sein als die auf Silberblech. Für Leuchtgas genügen 1 bis 2 Minuten, während Vogel für seine Schwefelkupfer-Reaction 4 Stunden Zeit nöthig hat.

Zur Erkennung und Unterscheidung der fetten Oele benutzt Massie***) die Farbenveränderungen, welche dieselben unter dem gleichzeitigen Einfluss von Salpetersäure und metallischem Quecksilber erleiden. Der Verfasser hat die Resultate seiner Versuche in einer zahlreiche

---

*) American Chemist Bd. 1, p. 380.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4, p. 529.

***) Journ. de pharm. et de chim. [IV] Bd. 12, p. 13.

fette Oele umfassenden tabellarischen Uebersicht niedergelegt, bezüglich deren wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Werthbestimmung feuerfester Thone. C. Bischof hat während längerer Jahre zahlreiche feuerfeste Thone*) analysirt und gleichzeitig damit, indem er sie im Coaksfeuer in heftiger Weissglühhitze hielt, bis ein miteingeführter Eisendraht, beziehungsweise Platindraht, abschmolz, Versuche über den Grad der Schmelzbarkeit derselben ausgeführt. Durch Vergleichung beider Reihen der sehr ausgedehnten Versuche ist der Verfasser nunmehr**) zu dem sehr bemerkenswerthen Resultate gekommen, dass sich aus dem Ergebniss der Analyse ein für die meisten Fälle sicherer Schluss über den Grad der Feuerfestigkeit eines Thones machen lässt.

Bei Beurtheilung des pyrometrischen Werthes eines feuerfesten Thones aus der Analyse kommt es im Grossen und Ganzen auf zwei Verhältnisse an,

1) auf das Verhältniss der Thonerde zum Flussmittel, und

2) auf das der Thonerde zur Kieselsäure.

Je mehr Thonerde ein Thon auf 1 Th. Flussmittel enthält, um so schwerer ist er schmelzbar, wie andererseits umgekehrt die Feuerflüssigkeit desselben mit der Kieselsäuremenge zunimmt. Stimmen zwei Thonsorten in ihrem Verhältniss der Thonerde zum Flussmittel überein, so ist der an Kieselsäure ärmere der feuerfestere, wie umgekehrt. Sind bei zwei Thonsorten die in Rede stehenden Verhältnisse dieselben, so wird im Allgemeinen — nur vereinzelte bestimmte, durch gewisse äussere, unten genauer zu besprechende Kennzeichen bedingte Fälle ausgenommen — das pyrometrische Verhalten auch dasselbe sein.

Ist bei zwei oder mehreren Thonsorten bald das eine, bald das andere Verhältniss überwiegend, so lässt sich, nachdem man die Resultate der Analyse nach der Formel

$$m\,(Al_2O_3 + nSiO_3) + RO$$

geordnet hat, der Grad der Feuerfestigkeit aus dem Verhältniss $\frac{m}{n}$ beurtheilen. Je grösser nämlich letzterer Quotient, desto grösser ist auch die Feuerfestigkeit.

---

*) Dingler polyt. Journ. Bd. 169, pp. 353 u. 455; Bd. 170, p. 43; Bd. 175, p. 447; Bd. 183, p. 29; Bd. 185, p. 39.

**) Dingler polyt. Journ. Bd. 200, pp. 110 u. 289.

Der Verfasser macht über sieben Thonsorten, die er als Normalthone bezeichnet, folgende speciellen Angaben:

Thonsorte.	m	n	m : n	Grad der Feuerfestigkeit.	Bindevermögen.
1) von Saarau in Niederschlesien:					
a. Durchschnittsprobe aus einigen 1000 Ctrn.	16,39 —	1,69 —	9,70 —	100 —	2
b. derselbe Thon, ausgesucht reine Probe aus einigen Centn.	19,25 —	1,38 —	13,95	—	—
2) Geschlämmter Kaolin von Zettlitz in Böhmen . . .	12,82 —	1,35 —	9,49 —	60 bis 70 —	3
3) a. weisser, ungeschlämmter sehr kieselsäurereich. Thon von Saarau	14,15 —	5,01 —	2,82 —	50 —	2 bis 2,5,
b. unter den durch grösste Fettigkeit wie Bildsamkeit am meisten hervorragenden Thonsorten die beste u. vorzüglichste bei Andennes .	6,86 —	1,63 —	4,21 —	50 —	10 bis 11,
4) von Mühlheim b. Coblenz (beste Durchschnitts - Qualität) Ersatzthon für den belgischen . . .	5,96 —	1,51 —	3,95 —	45 —	9 bis 10,
5) Grünstädter Hafenerde, Repräsentant kaolinhaltig. Thone auf secundärer Lagerstätte . . .	3,65 —	1,54 —	2,37 —	ca. 30 —	8,

6) von Oberkaufungen bei Cassel . . .	4,41 —	2,37 —	1,86 —	20 —	9,
7) von Niedergleis an der Sieg . . .	3,89 —	2,37 —	1,06 —	10 —	8 bis 9.

Man ersieht hieraus, dass bei den verhältnissmässig geringeren Thonsorten die Zahlenwerthe für den pyrometrischen Werth nur wenig, bei den mittelmässigen um eine mehr mittlere und bei den hervorragenden feuerfesten um eine progressive Grösse von einander abweichen.

Die alleinige und auffällige Ausnahme, welche der Rohkaolin von Saarau, Nr. 3 a, macht, indem der ermittelte Quotient den Thon um zwei Classen tiefer weist als die pyrometrische Probe, erklärt der Verf., auf Grund genauer Versuche, in der Weise, dass in diesem Falle der geringere Grad der Schmelzbarkeit dadurch bedingt wurde, dass der Thon die Kieselsäure in grösseren Körnern bis zur Grösse eines Stecknadelknopfes enthielt, während im Mühlheimer Thon, welcher die nächst niedrige Classe bildet, die Kieselsäure in feiner Pulverform vorhanden war. Als der Verf. den Saarauer Thon fein zerrieb, zeigte er sich leichter schmelzbar, woraus folgt, dass auf den Grad der Feuerfestigkeit der Thonsorten die physikalische Beschaffenheit von grossem Einfluss ist. — Aehnliches tritt bei Vergleichung von Thonsorten 1 a und 2 hervor. Während die aus den Analysen berechneten Quotienten nur zwischen 9,70 und 9,49 variiren, erweicht der geschlämmte Zettlitzer Kaolin (2) in denselben hohen Temperaturgraden, in welchen die Durchschnittsprobe aus einigen tausend Centnern des Saarauer Thons (1 a) keine Zeichen von Schmelzung zu erkennen gibt, zu einer porcellanähnlichen Masse. Dagegen zeigten beide Thonsorten auch in anderen physikalischen Eigenschaften auffallende Verschiedenheiten. Der Saarauer Schieferthon bildete nämlich ein festes, dichtes, steinartiges Material, dessen feinere Zertheilung auch nicht so leicht zu bewirken war, die Zettlitzer Kaolinerde dagegen ein bei leisem Zerdrücken höchst zartes, feines, lockeres, unfühlbares, specifisch viel leichteres Pulver, bei welchem Einwirkungen durch die Hitze sich eher und vollständiger geltend machen.

Der Verf. weist an einer grösseren Anzahl von Analysen nach, dass das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Flussmittel keinen Maasstab für den pyrometrischen Werth einer Thonsorte liefert, indem Fälle vorkommen, in denen die Abnahme der pyrometrischen Widerstandsfähigkeit eines Thons auch von der Abnahme jenes Verhältnisses begleitet ist, wäh-

rend in anderen Fällen die Zunahme dieses Verhältnisses mit einer Abnahme der Strengflüssigkeit auftritt.

Verf. hat namentlich constatirt, dass Verhältnisse zwischen Kieselsäure und Thonerde aufstellbar sind, bei denen, was sonst parodox erscheint, mit der Zunahme der Thonerde die Strengflüssigkeit abnimmt. Mengt man z. B. 100 Th. feinstes, chemisch reines Quarzpulver auf's Innigste mit 1 und 2 und mit 4 Th. Thonerde und setzt man die Gemenge einer heftigen Glühhitze aus, so macht sich bei der Probe mit 4 Proc. Thonerde die Schmelzung eher bemerklich als bei der mit 2 Proc. und wieder bei der mit 2 Proc. eher als bei der mit 1 Proc. Vermengt man andererseits ebenso 100 Th. Quarz mit 1, mit 2 und mit 4 Proc. Magnesia, so findet in längst bekannter Weise mit dem grösseren Flusszusatze auch die grössere Schmelzbarkeit statt; aber gleichzeitig lässt sich auch beobachten, dass die Thonproben leichter erweichen, als die entsprechenden Flussmittelproben. Als der Verf. Theile von jeder der vorstehend genannten acht Proben anfeuchtete, kleine Cylinder daraus formte und dieselben, einmal der Schmiedeeisenschmelzhitze und ein anderes Mal der Platinschmelzhitze aussetzte, ergab sich Folgendes:

Magnesiaproben	in der Schmiedeeisenschmelzhitze	in der Platinschmelzhitze
1 procentige	noch ritzbar mit einer Nadel und stäubt dabei ab,	nicht mehr ritzbar, aber noch von mattem Ansehen.
2 procentige	eben noch ritzbar,	desgl.
4 procentige	nicht mehr ritzbar,	desgl. zeigt glänzende Punkte.
Thonproben		
1 procentige	eben noch ritzbar,	bereits leise glasirt.
2 procentige	nicht mehr ritzbar,	stärker glasirt.
4 procentige	verdichtet bis zur beginnenden Glasur.	deutlich glasirt.

In diesem Falle tritt also, was fast noch mehr parodox erscheint, die Thonerde als kräftigeres Flussmittel auf als die Magnesia. Kommen nun zwar derartige Fälle eines so bedeutenden Vorwiegens der Kieselsäure bei den Thonsorten im Allgemeinen nicht vor (oder vielmehr bezeichnet man sie dann richtiger als thonhaltigen Sand), so lehren sie doch, wie gesagt, dass man nicht eine Beziehung für sich allein in Betracht ziehen darf, sondern stets das Doppelverhältniss berücksichtigen muss. — Der Versuch weist auch auf die wesentlich grössere Empfindlichkeit der Kieselsäure gegenüber der Thonerde als gegenüber dem

Flussmittel hin, wenn es sich um kleine Mengen der beiden letzteren, namentlich der Thonerde, handelt, was in der verschiedenen Sättigungscapacität seine Begründung findet.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Einfache Darstellung von salzsaurem Kreatinin aus dem Harn. Dieselbe gelingt nach Maly*) in folgender Weise leicht und sicher. Menschenharn (mehrere Liter) wird auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ abgedampft, von den ausgeschiedenen Salzen abgegossen, mit Bleizucker gefällt und das überschüssige Blei aus dem Filtrat durch kohlensaures Natron oder Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wird annähernd neutralisirt, im ersten Falle mit Essigsäure, im zweiten mit Soda und nun mit concentrirter Sublimatlösung gefällt. Dieser Niederschlag, der Hauptmasse nach eine Verbindung von Kreatinin mit Quecksilberchlorid, wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und abgedampft. Die bleibende Krystallmasse wird aus starkem Weingeist ein oder zweimal umkrystallisirt. Man erhält weisse Krystallkrusten oder grosse harte glänzende Prismen von salzsaurem Kreatinin.

Neue Methode Dextrin und Glykogen aus thierischen Flüssigkeiten und Geweben abzuscheiden. Brücke**) hat gefunden, dass man die das Glykogen stets begleitenden stickstoffhaltigen Materien leicht und vollständig durch Jodquecksilberkalium beseitigen kann. Zur Darstellung der Lösung fällt man Sublimatlösung mit Jodkalium, wäscht den Niederschlag aus und löst ihn in heisser Jodkaliumlösung bis zur Sättigung derselben. Zur Gewinnung reinen Leberglykogens, sowie zu dessen quantitativer Bestimmung, bringt man das frische Organ auf einige Zeit in kochendes Wasser, zerreibt es dann und bringt den Brei in dasselbe Wasser zurück, kocht noch einige Zeit, filtrirt und kühlt dann schnell durch kaltes Wasser oder Schnee etc. ab. Hierauf fügt man abwechselnd Salzsäure und Quecksilberlösung hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, dann filtrirt man und fügt zu dem Filtrate so viel Weingeist, dass eine reichliche Glykogenausscheidung beginnt; nach einiger

---

*) Sitzb. d. K. Acad. d. Wissenschaft. Maiheft 1871.

**) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft. 1871, p. 388.

Zeit fällt dieses vollständig auch durch verdünnten Weingeist. Man wäscht das auf das Filter gebrachte Glykogen anfangs mit verdünntem, später mit starkem Weingeist, damit es sich gut vom Filter löst. Zur vollkommenen Reinigung zieht man das Glykogen dann noch mit Aether aus. So dargestellt ist das Präparat stickstoff- und aschefrei, färbt sich mit Jodlösung roth, nicht braun; bei Anstellung der Reaction muss man einen Ueberschuss des Reagens vermeiden. Im Spectrum erzeugt das Glykogen nur eine allgemeine Absorption; im Roth am schwächsten; es dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Bei einer quantitativen Bestimmung wäscht man am besten mit einem Gemisch von Alkohol und Eisessig aus, um einen Verlust an Glykogen zu vermeiden.

Ueber die sogenannte Kryptophansäure. J. Pircher*) hat auf Veranlassung von Walz die Arbeit Thudichum's über die s. g. Kryptophansäure**) des Urins wiederholt und ist zu dem von vornherein zu vermuthenden Resultate gelangt, dass Thudichum keine reine Substanz in den Händen gehabt hat. Pircher schliesst seine Arbeit mit den Worten: «Obgleich nicht zu zweifeln ist, dass dieses Gemenge, welches Thudichum durch seine Methoden darstellt, einen oder den anderen noch unbekannten Körper aus dem Harne enthält, so sind doch andererseits die unscheinbaren Eigenschaften und die bei der Analyse übersehenen groben Verunreinigungen der analysirten Körper Gründe genug, die Aufstellung einer neuen organischen, einigermassen charakterisirten Säure im Harne zu verdächtigen und ist durch Thudichum's Mittheilung die Erkenntniss einer «lange verborgenen und scheinbar so schwierig zu behandelnden Substanz» keineswegs näher gerückt worden.»

Genügen die bis jetzt angewandten Methoden, um kleine Mengen Zucker mit Bestimmtheit im Harn nachzuweisen? Die häufig ventilirte Frage, ob der Zucker ein normaler Harnbestandtheil sei oder ob selbst minimale Zuckermengen als der Ausdruck eines anomalen Stoffumsatzes anzusehen seien, hat J. Seegen***) veranlasst, zunächst alle zur Auffindung geringer Zuckermengen im normalen Harn in Vorschlag gebrachte Methoden einer strengen Experimentalkritik zu unterwerfen. Die äusserst

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft. 1871, p. 322.

**) Diese Zeitschr. Bd. 10, p. 129.

***) Aus dem 64. Bande der Sitzb. d. K. Acad. d. Wissenschaft. II. Abth. Juniheft 1871. Vom Verf. eingeschickt.

fleissige, mit scrupulöser Sorgfalt durchgeführte Arbeit hat die Frage, ob der Zucker zu den normalen Harnbestandtheilen zu zählen, freilich nicht zum definitiven Abschluss gebracht, wohl aber den schlagenden Beweis geliefert, dass sämmtliche zur Lösung dieser Frage in Anwendung gezogene Methoden noch mit manchen Fehlerquellen und Unsicherheiten behaftet sind. Da die werthvolle Arbeit keinen Auszug gestattet, so begnüge ich mich damit, hier die von Seegen erhaltenen Resultate mitzutheilen. Diese sind:

1) Es fehlt uns an einem verlässlichen Reagens um sehr kleine im Harn gelöste Zuckermengen unzweifelhaft und mit Ausschluss jeder analog wirkenden Substanz festzustellen.

2) Es sind darum alle Annahmen über das Vorkommen kleiner Zuckermengen im Harn in manchen physiologischen wie in manchen pathologischen Zuständen, als nicht unzweifelhaft erwiesen anzusehen.

3) Der normale Harn enthält keinen Zucker in der Menge, in welcher solcher unzweifelhaft nachgewiesen werden kann.

4) Der normale Harn enthält kleine Mengen reducirender Substanzen. Dass ein Theil derselben Zucker sei, ist mit unseren heutigen Hülfsmitteln nicht endgültig festzustellen.

Ueber das Vorkommen von Bernsteinsäure in Hunde- und Menschenharn. Salkowsky*) unterwirft zunächst die von Meissner und Koch**) zur Auffindung der Bernsteinsäure im Urin befolgte Methode, welche sich bekanntlich auf die Unlöslichkeit des bernsteinsauren Natrons in absolutem Alkohol gründet, einer Prüfung. Beim Hundeharn soll aus der wässerigen Lösung des Alkoholniederschlags das bernsteinsaure Natron direct herauskrystallisiren und ist dann natürlich leicht zu erkennen. Koch hat ganz dieselbe Methode angewendet, er stützt sich aber vorzugsweise auf die mikroskopischen Krystallformen des bernsteinsauren Natrons und der Bernsteinsäure und hat nur Reactionen angestellt, wenn es die Menge der erhaltenen Säure zuliess. Allein Salkowsky hält die alleinige mikroskopische Prüfung in diesem Falle und zwar mit Recht für ungenügend, da sie für sich allein zur Sicherstellung einer Reaction nicht ausreicht.

---

*) Archiv d. Physiolog. Bd. 4, p. 91.

**) Zeitschr. f. ration. Medic. 3. R. Bd. 24, p. 97, u. p. 264.

Für den menschlichen Harn ist die Meissner'sche Methode nach Salkowsky aber auch unzureichend. Es ist unmöglich, kleine Mengen von bernsteinsaurem Natron von der grossen Masse der durch den Alkohol gefällten Chloralkalien zu trennen, die das erstere im besten Fall etwa um das 50fache überragen. Die Salze haben ungefähr gleiche Löslichkeitsverhältnisse, und dass die Trennung in der That ziemlich unsicher ist, geht aus der eigenen Aeusserung Meissner's hervor, dass das bernsteinsaure Natron «meistens» vor den Chloralkalien herauskrystallisire. Dass eine solche Trennung in der That nicht gelingt, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man zu dem betreffenden Alkoholniederschlag bernsteinsaures Natron zusetzt. Falls die Menge des bernsteinsauren Natrons gegenüber den Chloralkalien zu gering ist, fällt Meissner die Lösung mit Eisenchlorid und zersetzt den Niederschlag, der bernsteinsaures Eisenoxyd enthält, mit Ammoniak. Verarbeitet man menschlichen Harn, dem man etwas Bernsteinsäure zugesetzt hat, nach dieser Methode, so hat der durch das Eisenchlorid bewirkte Niederschlag nicht die Eigenschaften des bernsteinsauren Eisenoxyds. Er enthält nebenbei noch eine Menge anderer unbekannter Substanzen, die seine Eigenschaften durchaus ändern, so löst er sich mit brauner Farbe in Ammoniak; ja es gelang Salkowsky überhaupt nicht, aus diesem Niederschlag Bernsteinsäure zu isoliren. Koch gibt übrigens nicht an, wie er dieses schliesslich bewirkt hat. Auffallend ist es ferner immerhin, dass Koch bei Genuss von 1/2 Pfd. Butter 20 resp. 30 Grm. äpfelsaurem Kalk, 1 Pfd. Spargel immer nur Spuren von Bernsteinsäure findet und Meissner schon im folgenden Jahre angibt, dass der Harn in der Regel Bernsteinsäure enthalte bis zu der enormen Quantität von 1,2 Grm. bernsteinsaurem Natron, so dass dadurch die früheren Schlüsse Koch's über die Entstehung der Bernsteinsäure aus den genossenen Substanzen offenbar gänzlich illusorisch werden. Hier liegt eine Differenz vor, die der Aufklärung bedarf. Meissner gibt l. c. nichts von der Untersuchungsmethode an, man begeht also wohl keine böswillige Insinuation, wenn man annimmt, dass er von der früher befolgten nicht abgewichen sei.

Der stete Misserfolg bei Untersuchungen nach der Meissner'schen Methode führte Salkowsky zu einer genaueren Prüfung derselben, und zahlreiche Versuche, in denen er die einzelnen Stadien der Methode theils an reinem, theils an mit Bernsteinsäure versetztem Harn prüfte, brachten ihn zu dem Resultate, dass die Methode von Meissner zur Auffindung kleiner Quantitäten von Bernsteinsäure, auch für den

Hundeharn, überhaupt nicht ausreicht, ferner dass es ebensowenig gelingt, die Bernsteinsäure von vornherein in einen unlöslichen Niederschlag überzuführen, dass man vielmehr die Anwendung des Aethers nicht umgehen kann.

Meissner hält die Extraction mit Aether für unsicher*). Salkowsky hatte früher bereits nachgewiesen, dass die dagegen erhobenen Bedenken für reine angesäuerte Lösungen von bernsteinsaurem Natron unbegründet sind**) — man erhält bei genügend oft wiederholter Extraction bis zu 95 Proc. der Bernsteinsäure —, man könnte indessen annehmen, dass die Gegenwart von anderen Substanzen, Salzen etc. den Uebergang der Bernsteinsäure in den Aether erschwert. Allein auch dagegen kann Verf. Zahlen anführen.

10 Grm. Kochsalz und 0,201 bernsteinsaures Natron wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit 3 mal erneuten Portionen Aether (im Ganzen c. 1 Liter) geschüttelt. Verf. erhielt 0,071 Bernsteinsäure, während erhalten werden sollte 0,088, mithin 80,7 Proc., trotzdem die Menge der Chloralkalien 50 mal so gross war, wie die des bernsteinsauren Natrons (durch Glühen der in der Platinschale befindlichen Säure überzeugte sich Salkowsky, dass keine Chloralkalien beigemischt waren). Auch wenn es sich um relativ grosse Mengen Bernsteinsäure handelt, ist das Resultat befriedigend.

10 Grm. Kochsalz und 4,358 lufttrockenes bernsteinsaures Natron; ebenso verfahren; erhalten 1,548 Bernsteinsäure = 81,3 Proc. der darin enthaltenen. Dagegen gelang die Wiederauffindung der Bernsteinsäure nie so vollständig, wenn Salkowsky die gemeinschaftliche Lösung beider Salze nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Alkohol fällte und die Bernsteinsäure im alkoholischen Auszug bestimmte. In dem durch Alkohol bewirkten Salzniederschlag war durch Auflösen, Ansäuren und Schütteln mit Aether Bernsteinsäure nachweisbar. Das bernsteinsaure Natron war also trotz des grossen Ueberschusses von Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt, sondern ein Theil des Salzes als solches gefällt. Aber auch die Summe ergab keine so hohe Procentzahl wie gewöhnlich. Endlich überzeugte sich Salkowsky noch durch Versuche, dass die einmalige Extraction mit Aether, auch wenn man grosse Mengen desselben anwendet, durchaus unzureichend ist.

*) Zeitschr. f. rat. Medicin. 3. Reihe. Bd. 24, p. 110.
**) Archiv d. Physiolog. Bd. II. pag. 369.

Salkowsky hatte demnach bei seinem Verfahren die Fällung mit Alkohol vermieden, da die Salze nicht schaden und stets mit 3 mal erneuten Portionen Aether extrahirt.

Für Hundeharn fällt das Verfahren demnach sehr kurz aus. Derselbe wird mit Baryt gefällt, aus dem Filtrat der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt, mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft. Die concentrirte Lösung wird mit Schwefelsäure stark angesäuert und mehrmals mit Aether geschüttelt, dieser dann abdestillirt. Aus dem Rückstand krystallisirt meistens die Bernsteinsäure nach einigem Stehen heraus. Falls dieses nicht geschieht, erwärmt man mit Salpetersäure. Die auskrystallisirte Säure wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol gereinigt. Sie wurde als solche constatirt durch den Schmelzpunkt (180—182°), die Sublimation, den starken Hustenreiz, den die Dämpfe verursachen und das sehr charakteristische Verhalten gegen neutrales essigsaures Blei (Niederschlag, der sich im Ueberschuss leicht löst, beim Erwärmen und Schütteln dann als schweres, krystallinisches Pulver ausfällt).

Immerhin ist die Auffindung kleiner Mengen weit schwieriger, wie in dem blossen Gemisch mit Kochsalz und unter 0,20 Bernsteinsäure auf 500 CC. Urin wird sie unsicher.

Von den erhaltenen Resultaten hat Salkowsky leider nur negativ zu berichten.

Salkowsky fütterte einen kleinen Hund, der sich in einem sehr zweckmässigen Drahtkäfig befand, 30 Tage lang mit Pferdefleisch und Schweineschmalz unter Zusatz von Wasser und Kochsalz. Er verzehrte in der Zeit 15 Pfd. Fleisch und $3^3/_5$ Pfd. Schmalz. Das Verhältniss war also ungefähr 1 : 4 (wie bei Meissner). In den ersten Tagen vertrug der Hund die grosse Menge Schmalz nicht recht, später befand er sich durchaus wohl dabei und wurde sehr fett. Zum Zweck der Untersuchung wurde stets der Harn von je 3 Tagen vereinigt. Vor der angegebenen Fütterung (bei Fütterung mit Speiseresten, Fleischabfällen etc.) erwies sich der Urin nach dieser Methode frei von Bernsteinsäure, ebenso in den nächsten Tagen, ebenso am 4., 5. und 6., ebenso am 7., 8. und 9. Den Harn der übrigen 21 Tage verarbeitete Salkowsky in Portionen von je 3 Tagen bis zur Extraction mit Aether und vereinigte dann die Aetherextractrückstände. Bei längerem Stehen bildeten sich darin ziemlich reichlich kleine Krystalle, die mikroskopisch der Hippursäure sehr ähnlich aussahen. Sie gaben bei der Lücke'schen Reaction einen zimmtartigen

Geruch, mögen also wohl Hippursäure gewesen sein. Von Bernsteinsäure war wieder auch nach dem Erwärmen mit Salpetersäure keine Spur zu finden.

Für menschlichen Harn ist die Methode unzureichend, wenigstens nicht so sicher wie für den Hundeharn und es ist Salkowsky überhaupt nicht gelungen, ein Verfahren zu finden, welches bei Controlversuchen genügende Resultate gab. Schwierigkeiten verursacht namentlich die Anwesenheit grösserer Mengen von Hippursäure. Sie ist zwar in Wasser weit unlöslicher wie die Bernsteinsäure und ein Theil lässt sich auch durch Lösen des Rückstandes in heissem Wasser und Erkaltenlassen abscheiden, jedoch verursacht die gleichzeitige Gegenwart anderer Substanzen eine weit grössere Löslichkeit derselben in Wasser. Die Trennung durch Umwandlung in Natronsalze und Fällen mit absolutem Alkohol befriedigte gleichfalls nicht. Einen guten Erfolg schien die Ueberführung beider in Bleisalze zu versprechen. Das neutrale bernsteinsaure Blei ist nämlich in heissem Wasser so unlöslich, dass die Lösung durch Schwefelsäure kaum getrübt, durch H_2S nur schwach gebräunt wird, während sich das hippursaure Blei sehr reichlich in heissem Wasser löst.

24,127 Grm. der kochenden Lösung gaben 1,1985 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand. 1 Theil erfordert demnach 19,13 Wasser zur Lösung. In der That lässt sich ein reines Gemisch von Hippursäure und Bernsteinsäure nach Ueberführung in Natronsalze sehr schön danach trennen, allein in dem erwähnten Gemisch aus dem Urin bei Gegenwart so vieler anderer Substanzen blieb auch dieser Versuch erfolglos.

Nach dem angegebenen Verfahren untersuchte Salkowsky den Urin von Fieberkranken erfolglos, ebenso erfolglos seinen Urin von fünf Tagen (die Aetherextracte vereinigt). Nach der Meissner'schen Methode hatte der Verf. eine ziemlich grosse Zahl von Urinen untersucht, stets vergeblich. Die Untersuchung scheiterte schliesslich immer daran, dass aus dem Eisenchloridniederschlag nichts weiter herauszubringen war.

Salkowsky zweifelt nicht daran, dass der Hundeharn bei Fütterung mit Fleisch und Fett unter Umständen Bernsteinsäure enthält — denn dafür hat Meissner stringente Beweise gegeben, aber er bezweifelt, dass dieses constant ist. Das Vorkommen der Säure im Menschenharn kann Salkowsky bis jetzt nicht als erwiesen anerkennen.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Arsengehalt rother Tapeten. Schon früher machte Hallwachs*) darauf aufmerksam, dass nicht allein grüne, sondern auch graue Farbennüancen der Tapeten häufig reichlich Arsen enthalten. Er hat jetzt gefunden, dass dieses auch bei rothen, besonders jenen leuchtenden dunkelrothen, wohl auch als pompejanischroth bezeichneten Farben, welche neuerdings sehr viel zur Verwendung kommen, der Fall ist. Der Gehalt der von Hallwachs untersuchten Proben derartiger Tapeten an Arsen war ein ganz enormer. Ein Stückchen der Tapete angezündet, verbrannte mit der fahlen bläulichen Flamme des Arsens, unter Ausstossung heftig nach Knoblauch riechender Dämpfe. Wurde das brennende Stück unter ein Uhrglas gehalten, so beschlug sich dieses sofort reichlich mit arseniger Säure. Die Tapete war nicht satinirt, so dass sie schon beim schwachen Reiben viel Farbe abgab. Nach dem Abwaschen der gefärbten Fingerspitze mit erwärmter reiner Salzsäure, liess sich in der erhaltenen Flüssigkeit Arsen deutlich nachweisen. Ein kleines Schnitzelchen der Tapete mit reiner Salzsäure erhitzt, ergab eine rothe Lösung, in welcher ein blankes Kupferblättchen sofort mit einem grauen Metallbeschlag überzogen wurde.

Ueber arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas. Bei seinen Versuchen über die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs, welcher aus Schwefeleisen und Handelsschwefelsäure bereitet war, durch Hitze, fand Myers**) jedesmal, selbst bei der Siedetemperatur des Quecksilbers, einen orangegelben Anflug in der U-förmigen Röhre, der sich gegenüber allen Reagentien als Schwefelarsen verhielt. Das Schwefelwasserstoffgas enthielt also offenbar Arsenwasserstoff; beide Gase existiren bei gewöhnlicher Temperatur neben einander, zersetzen sich aber bei höheren Hitzegraden, z. B. bei der Siedetemperatur des Quecksilbers nach folgender Gleichung:

$$3\,H_2\,S + 2\,As\,H_3 = As_2\,S_3 + 12\,H.$$

Zunächst lag die Vermuthung nahe, dass der Arsengehalt des Schwefeleisens die Bildung des Arsenwasserstoffs veranlasst habe. Ein Versuch

*) Gewerbebl. f. d. Grossherz. Hessen. 1871, p. 169.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 127.

jedoch mit Schwefeleisen und reiner Schwefelsäure lieferte auch nach längerem Durchleiten des Gases keinen Anflug von Schwefelarsen. Das Arsen stammte vielmehr aus der Schwefelsäure. Reines präcipitirtes und bei Luftabschluss erhitztes Schwefeleisen wurde nach Zusatz einiger Stückchen arsenfreien Zinks mit arsenhaltiger Schwefelsäure übergossen und das so erhaltene Gas durch die U-förmige Röhre, die in siedendem Schwefel stand, geführt; alsbald setzte sich in derselben der orangegelbe Anflug an. Dasselbe Resultat lieferte reine Schwefelsäure, worin reine arsenige Säure aufgelöst war.

Wie bekannt präcipitirt H_2S aus sauren Lösungen sogleich die arsenige Säure als Schwefelarsen und das Entstehen von Arsenwasserstoff kann, wie man bis jetzt glaubte, nur erklärt werden durch die reducirende Wirkung von H in statu nascendi auf arsenige Säure. Ein directer Versuch zeigt jedoch, dass H in statu nascendi auch frisch präcipitirtes Schwefelarsen reducirt, so dass das Auftreten von Arsenwasserstoff in Schwefelwasserstoff, erhalten aus Schwefeleisen und arsenhaltiger Schwefelsäure, dadurch erklärt ist.

Diese Beobachtung ist bei gerichtlichen Untersuchungen nicht ohne Werth, die Prüfung der zu Entwicklung von H_2S dienenden Schwefelsäure auf Arsen daher niemals zu unterlassen.

Zur Erkennung von Blutflecken. Wie schon länger bekannt, zieht eine Lösung von Jodkalium auch die geringsten Spuren von Blutfarbestoff aus, selbst dann noch, wenn das Blut sehr alt ist, die Kleider gewaschen sind etc. Die so erhaltenen mehr oder weniger braun gefärbten Flüssigkeiten eignen sich nun zwar zur spectroskopischen Untersuchung, aber nicht zur Darstellung der Häminkrystalle. In Gemeinschaft mit J. van Geuns hat nun J. W. Gunning*) im essigsauren Zink eine Substanz aufgefunden, die den Blutfarbstoff vollständig aus seinen Lösungen fällt. Man wäscht den sich schnell absetzenden flockigen Niederschlag durch Decantiren aus, bringt ihn im breiigen Zustande auf das Objectglas, lässt ihn trocknen und erhält nun bei der Teichmann'schen Probe immer, wenn Blut vorhanden war, die schönsten und deutlichsten Häminkrystalle. Man kann zwar den Blutfarbstoff durch viele Substanzen in Lösung bringen, z. B. durch Aether, Oxalsäure und Alkohol, Gallensäuren, Kali etc.; einige derselben gestatten auch die Darstellung der Häminkrystalle, aber mit dem essigsauren Zink lässt sich der Blut-

*) Chem. Centralblatt. 1871. p 37.

farbstoff selbst noch aus sehr verdünnten Lösungen abscheiden, z. B. wenn sich Jemand seine blutigen Hände in einem Eimer Wasser gewaschen hat. Die Flüssigkeit, aus welcher der Blutfarbstoff gefällt wurde, ist vollständig farblos.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Casselmann.

Zu den Atomgewichten von Lanthan und Didym. C. Erk*) benutzte, wie bereits S. 479 berichtet worden ist, die Atomgewichtsbestimmungen von Lanthan und Didym zur Prüfung der von ihm befolgten Methode für die Trennung dieser beiden Metalle. Die erhaltenen, auch von der Yttererde nach der S. 481 beschriebenen Methode befreiten Oxyde wurden in schwefelsaure Salze verwandelt. Letztere liess der Verfasser im Wasserbad auskrystallisiren, entwässerte die Krystalle über einer kleinen Flamme, wog, löste in Wasser, fällte mit oxalsaurem Ammon, trocknete das oxalsaure Salz und glühte zuerst in einer gewöhnlichen und dann heftig in der Gebläseflamme bis ein constantes Gewicht erreicht war, worauf gewogen wurde. Um etwaige vom Platintiegel beim Glühen erlittene Gewichtsverluste in Abrechnung zu bringen, wurde derselbe nach dem Glühen nochmals gewogen. Im Filtrat wurde auf gewöhnliche Weise die Schwefelsäure bestimmt. Die dabei erhaltene schwefelsaure Baryterde wurde stark geglüht, mit Salzsäure behandelt, um etwa mitgefällte oxalsaure Baryterde zu entfernen **), abfiltrirt, getrocknet und dann erst gewogen. In andern Fällen bestimmte der Verfasser die Schwefelsäure, indem

---

*) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 7, p. 106. Vgl. auch H. Zschiesche diese Zeitschr. Bd. 8, p. 110, und Bd. 9, pp. 540 u. 541.

**) Ich muss darauf aufmerksam machen, dass bei einer solchen Behandlung von schwefelsaurem Baryt mit Salzsäure stets etwas schwefelsaurer Baryt, und zwar eine sehr wägbare Menge, verloren geht, soferne man nicht die salzsaure Lösung fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufnimmt und den hierbei zurückbleibenden schwefelsauren Baryt bestimmt, vergl. meine Abhandlung „über die Bestimmung der Schwefelsäure etc.", diese Zeitschr. 9, 58 und 59. — Da Erk die in die salzsaure Lösung übergegangene Menge schwefelsauren Baryts nicht bestimmt zu haben scheint (in der Abhandlung ist wenigstens davon Nichts erwähnt), so muss unterstellt werden, dass er die Zahlen für schwefelsauren Baryt etwas zu niedrig fand. (R. F.)

er die stark angesäuerte*) Lösung des schwefelsauren Salzes durch Chlorbaryum fällte. Aus der entweder direct gefundenen oder aus dem Verlust berechneten Schwefelsäuremenge ergab sich bei ihrem bekannten Atomgewicht das des Lanthans, beziehungsweise des Didyms.

Verfasser fand für Lanthan:	für Didym:
90,34	94,90
90,18	94,86
—	95,64

H. Zschiesche fand das Atomgewicht des Lanthans = 45 (90), das des Didyms zu 54,585 bis 56,080 (109,170 bis 112,160), letzteres also beträchtlich grösser als der Verfasser, dessen Didymoxyd vielleicht doch noch Yttererde enthielt.

*) Da schwefelsaurer Baryt in einer stark mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit weit löslicher ist, als man früher glaubte, vergl. meine eben citirte Abhandl. S. 61, so muss angenommen werden, dass Erk auch bei dieser Art, die Schwefelsäure zu bestimmen, etwas zu niedrige Zahlen fand. (R. F.)

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Sachregister.

Autorenregister.

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12

Fig. 13

Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt. C. W. Kreidels Verlag, Wiesbaden.

Taf. V

I.

X.

III.

XII.

VI.

XIII.

VII.

XVI.

G. Bi... del.

Lith. Anst. F. Wirtz, Darmstadt

Taf. V

I.

X.

III.

XII.

VI.

XIII.

VII.

XVI.

S. Bischof del.

Lith. Anst. F. Wirtz Darmstadt